ANNALEN DER PHYSIK UND CHEMIE

Digitized by Google

Digitized by Google

PAA
Annalen

Digitized by Google

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE.

BAND XIV.

Digitized by Google

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE.

BAND XIV.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT UND FÜNFZIGSTER.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT IN BERLIN

UND INSBESONDERE DES HERRN

H. HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON

G. WIEDEMANN.

NEBST SECHS FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1881.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

561

Digitized by Google

Inhalt.

Neue Folge. Band XIV.

9 12

Neuntes Heft.

		Seite
I.	S. Koch. Ueber die Abhängigkeit der Reibungsconstante des Quecksilbers von der Temperatur	1
II.	K. F. Slotte. Ueber die innere Reibung der Lösungen einiger Chromate	13
III.	C. Christiansen. Einige Versuche über die Wärmeleitung	23
IV.	D. Konowalow. Ueber die Dampfspannungen der Flüssigkeitsgemische	34
V.	H. Helmholtz. Ueber eine electrodynamische Wage	52
VI.	V. Strouhal u. C. Barus. Ueber die Aenderung der thermoelectrischen Stellung des Eisens und des Stahls durch Magnetisirung	54
VII.	J. Moser. Der Kreisprocess, erzeugt durch den Reactionsstrom der electrolytischen Ueberführung und durch Verdampfung und Condensation	62
VIII.	L. Grunmach. Ueber die electromagnetische Drehung der Polarisationsebene der strahlenden Wärme in festen und flüssigen Körpern	85
IX.	A. Kerber. Die Höhe der Erdatmosphäre	117
X.	A. Sprung. Ueber die Bahnlinien eines freien Theilchens auf der rotirenden Erdoberfläche und deren Bedeutung für die Meteorologie	128

Digitized by Google

Seite

XI. G. Helm. Ueber die Vermittelung der Fernewirkungen durch den Aether 149

XII. A. Paalzow. Bemerkung zu der Abhandlung: Ueber ein neues Volumenometer 176

Geschlossen am 15. August 1881.

10

Zehntes Heft.

I. C. Pulfrich. Photometrische Untersuchungen über Absorption des Lichtes in isotropen und anisotropen Medien . 177

II. D. Konowalow. Ueber die Dampfspannung von gemischten Flüssigkeiten 219

III. A. Schuller. Ueber die Bildungswärme des Wassers . . 226

IV. L. Graetz. Ueber die Wärmeleitungsfähigkeit von Gasen und ihre Abhängigkeit von der Temperatur 232

V. P. Volkmann. Zu den bisherigen Beobachtungen der Ausdehnung des Wassers durch die Wärme 260

VI. R. Clausius. Ueber die theoretische Bestimmung des Dampfdruckes und der Volumina des Dampfes und der Flüssigkeit 279

VII. H. Lorberg. Ueber Wärmeleitung in einem System von Cylindern, und über die experimentelle Bestimmung der Leitungsfähigkeit des Wassers 291

VIII. F. Auerbach. Magnetische Untersuchungen. Zweite Abhandlung: Ueber die magnetische Nachwirkung 308

IX. Ph. v. Jolly. Die Anwendung der Wage auf Probleme der Gravitation 331

X. A. Wüllner. Ueber die Spectra des Wasserstoffs und des Acetylens 355

XI. A. Wüllner. Einige Bemerkungen zu den Versuchen des Hrn. Wesendonck über Spectra der Kohlenstoffverbindungen 363

XII. K. H. Schellbach. Das Minimum der Ablenkung eines Lichtstrahls im Prisma 367

XIII. E. Wiedemann. Beiträge zur Geschichte der Naturwissenschaften bei den Arabern. VI. 368

Geschlossen am 15. September 1881.

Digitized by Google

Elftes Heft.

Seite

I. R. Koenig. Bemerkungen über die Klangfarbe 369

II. C. v. Than. Ueber die Vergleichung der Ergebnisse calorimetrischer Messungen 393

III. H. Lorberg. Ueber Wärmeleitung in einem System von Cylindern, und über die experimentelle Bestimmung der Leitungsfähigkeit des Wassers 426

IV. H. Kayser. Ueber die Verdichtung von Gasen an Oberflächen in ihrer Abhängigkeit von Druck und Temperatur 450

V. W. Siemens. Die dynamoelectrische Maschine 469

VI. F. Himstedt. Ueber die Dämpfung schwingender Magnete durch Eisenplatten 483

VII. Th. Erhard. Ueber einige electrische Eigenschaften des Indiums 504

VIII. K. R. Koch u. Fr. Klocke. Ueber die Bewegung der Gletscher 509

IX. E. Lommel. Theorie der Drehung der Polarisationsebene 523

X. A. Winkelmann. Zu den Versuchen des Hrn. L. Graetz: „Ueber die Wärmeleitungsfähigkeit der Gase und ihre Abhängigkeit von der Temperatur“ 534

XI. L. Graetz. Ueber die Wärmeleitungsfähigkeit der Gase. Erwiderung auf die Bemerkungen des Hrn. Winkelmann 541

XII. H. Hellmann. Ueber electrische Entladungen 543

Geschlossen am 15. October 1881.

Zwölftes Heft.

I. W. Feussner. Ueber die Interferenzerscheinungen dünner Blättchen mit besonderer Rücksicht auf die Theorie der Newton'schen Ringe 545

II. V. v. Lang. Ueber die Dispersion des Aragonits nach arbiträrer Richtung 571

III. O. Lubarsch. Bemerkungen zu den Arbeiten des Hrn. Lamansky über Fluorescenz 575

IV. H. R. Hertz. Obere Grenze für die kinetische Energie der bewegten Electricität 581

Digitized by Google

Seite

V. E. Reitlinger u. Fr. Wächter. Ueber Disgregation der Electroden durch positive Electricität und Erklärung der Lichtenberg'schen Figuren 591

VI. A. Ritter. Untersuchungen über die Höhe der Atmosphäre und die Constitution gasförmiger Weltkörper 610

VII. W. Siemens. Beiträge zur Theorie des Electromagnetismus 635

VIII. H. Schröder. Untersuchungen über die Volumenconstitution flüssiger Verbindungen 656

IX. R. Clausius. Ueber die theoretische Bestimmung des Dampfdruckes und der Volumina des Dampfes und der Flüssigkeit. II. 692

X. S. Oppenheim. Ueber eine Gleichung, welcher die lebendige Kraft schwingender Bewegungen genügt 705

XI. Electrische Einheiten nach den Beschlüssen des internationalen Congresses der Electriker zu Paris 1881 . . . 708

Berichtigungen 708

Namenregister 709

Geschlossen am 15. December 1881.

Nachweis zu den Figurentafeln.

Taf. I. Koch, Fig. 1—3. — Christiansen, Fig. 4. — Moser, Fig. 5—7. — Grunmach, Fig. 8—9. — Sprung, Fig. 10—11.

Taf. II. Konowalow.

Taf. III. Pulfrich, Fig. 1. — Schuller, Fig. 2—3. — Auerbach, Fig. 4.

Taf. IV. v. Than, Fig. 1—3. — Kayser, Fig. 4—6. — Koch und Klocke, Fig. 7—9.

Taf. V. Feussner, Fig. 1. — Hertz, Fig. 2—3. — Reitlinger u. Wächter, Fig. 4—12.

Taf. VI. W. Siemens.

Digitized by Google

1881. ANNALEN № 9.

DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XIV.

I. *Ueber die Abhängigkeit der Reibungsconstante des Quecksilbers von der Temperatur; von Syn. Koch.*

Ueber die Reibungsconstante des Quecksilbers liegen seit Poiseuille, welcher die Gültigkeit des nach ihm benannten Gesetzes für diese Flüssigkeit nicht bestätigen konnte, zwei Arbeiten vor: E. Warburg[1]): „Ueber den Ausfluss des Quecksilbers aus gläsernen Capillarröhren“ und E. Villari[2]): „Sull efflusso del mercurio per tubi di vetro di piccolo diametro.“ Beide Untersuchungen bestätigen, dass das Gesetz von Poiseuille auch für den Durchfluss des Quecksilbers durch Capillaren gilt. Die absolute Grösse des Reibungscoëfficienten aber zeigt nach den beiden Forschern eine so grosse Differenz, dass es erwünscht erschien, durch neue Versuche zwischen den beiden Werthen zu entscheiden. Nach Hrn. Warburg ist der Reibungscoëfficient des Quecksilbers bei 17° in den jetzt gebräuchlichen Einheiten (Gramm^1 Cent.$^{-1}$ Sec.$^{-1}$) $\mu = 0{,}01602$. Villari hat aus seinen Versuchen die Poiseuille'sche Constante bestimmt und findet dieselbe aus einer Versuchsreihe $C = 222$[3]). Um eine andere Versuchsreihe mit dieser ersten in Uebereinstimmung zu bringen, muss er diese Constante mit 1,086 multipliciren, findet sie also $C = 222 . 1086 = 241$.[4]) Ueberhaupt zeigen seine Resultate sehr grosse Abweichungen unter sich; die Werthe der Constanten C liegen zwischen 208,3 (Tab. XVIII,

1) E. Warburg, Pogg. Ann. **140.** p. 367. 1870.

2) E. Villari, Mem. dell' Acc. delle Sc. dell' Inst. di Bologna; (3) **6.** p. 1. 1876.

3) l. c. p. 30.

4) l. c. p. 31.

Digitized by Google

4. Versuch) und 257,6 (Tab. X, 1. Versuch), zwei Zahlen, die um 23,5 % der kleineren differiren. Daraus berechnet sich, dass die Reibungsconstante im Mittel zwischen 8 und 12° C. zwischen den Grenzen $\mu = 0{,}03445$ und $\mu = 0{,}02786$ läge; diese Zahlen repräsentiren aber, auf dieselbe Temperatur bezogen, eine fast doppelt so grosse Reibungsconstante, obgleich die Methode der Versuche im wesentlichen bei beiden Forschern dieselbe war.

Eine Untersuchung der Reibungsconstanten des Quecksilbers schien aber noch aus anderen Gründen von Interesse. Zunächst ist das Quecksilber die einzige einfache Flüssigkeit, welche bis jetzt in dieser Richtung hat untersucht werden können; sodann wurde die Untersuchung innerhalb eines sehr grossen Temperaturintervalles durchgeführt, während die früheren ähnlichen Untersuchungen sich innerhalb enger Temperaturgrenzen halten; endlich verhält sich Quecksilber als metallische Flüssigkeit bezüglich der Abhängigkeit des electrischen Leitungsvermögens von der Temperatur entgegengesetzt als alle anderen untersuchten Flüssigkeiten, welche electrolytisch leiten. Da nun eine gewisse Wechselbeziehung zwischen dem mechanischen und electrolytischen Reibungswiderstande vorhanden zu sein scheint [1]), so ist es wünschenswerth, zu wissen, ob das Quecksilber vielleicht auch bezüglich seiner Reibungsconstanten im Vergleich mit den Electrolyten ein eigenthümliches Verhalten zeige.

Der Apparat. Zur Bestimmung der Reibungsconstanten wurde die Methode des Durchfliessens durch Capillaren verwendet. Der eigentliche Durchflussapparat war ganz aus Glas gefertigt und hatte die in Fig. 1 Taf. I angedeutete Gestalt. Das Gefäss *W* war dazu bestimmt, diejenige Menge von Quecksilber aufzunehmen, für welche die Durchflusszeit beobachtet werden sollte; es hatte genau cylindrische Gestalt. Die Verengerungen am oberen und unteren

1) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **99.** p. 230. 1856. Grotrian, Pogg. Ann. **157.** p. 130. 1876 und **160.** p. 238. 1877. F. Kohlrausch, Wied. Ann. **6.** p. 207. 1879.

Digitized by Google

Ende hatten den Zweck, den Anfang und das Ende der Durchflusszeit genau erkennen zu lassen; in der weiten Röhre nämlich war die Bewegung des Quecksilbers so langsam, dass der Durchgang der Kuppe durch eine Marke auch mit Hülfe des Fernrohres nicht mit hinlänglicher Genauigkeit beobachtet werden konnte. Die Biegungen am unteren Ende der weiten Röhren verhinderten den Eintritt des erwärmten Quecksilbers in die verticalen Schenkel, wodurch die störenden Folgen dieses Eintrittes möglichst vermieden wurden. Bei den Temperaturen über 100° befand sich das Stück *uv* (46 cm lang) innerhalb des Thermostaten; die Temperatur von ungefähr 100° wurde durch Wasserdampf erzeugt.

Um Temperaturen von 0° und darunter constant zu erhalten, wurde der Durchflussapparat so tief in Eis oder eine Kältemischung gebracht, dass die Capillare sich etwa 5 cm unter der Oberfläche des Bades befand.

Als Thermostat für höhere Temperaturen wurde der von Hrn. von Babo construirte und in den Berliner Berichten[1]) beschriebene Apparat benutzt, welcher sich ausgezeichnet bewährte. Derselbe gestattete bei constantem Gasdrucke die Temperatur beliebig lange constant zu erhalten, sodass auch bei Temperaturen, welche über 300° lagen. innerhalb von fünf Stunden Schwankungen von kaum 2° vorkamen, nachdem einmal die constante Temperatur erreicht war, was auch bei den höchsten Temperaturen (340°) nach etwa einer Stunde stets stattfand.

Die Temperatur wurde mit Hülfe eines Jolly'schen Luftthermometers bestimmt. Das Gefäss desselben hatte die Gestalt einer Röhre von etwa 1 qcm Querschnitt und 41 cm Länge. Diese lag der ganzen Länge nach neben der Capillaren und dem vorgewärmten Quecksilber, so aber, dass die beiden Enden dieser Röhre vom Rande des Thermostatenmantels etwa 2,5 cm abstanden. Um die Gleichförmigkeit der Vertheilung der Temperatur im Thermostaten zu controliren, waren noch die beiden Quecksilberthermometer *k* und *l* eingeführt. Taf. I Fig. 2 zeigt die Zusammensetzung

1) v. Babo, Berl. Ber. **13** p. 1219. 1880.

Digitized by Google

des Apparates im Querschnitt, Fig. 3 Taf. I von der Seite; *a* ist die Röhre des Luftthermometers, *b* die Capillare und *c* der Thermoregulator.

Methode des Versuches. Zuerst wurde der Durchflussapparat gereinigt durch successives Hindurchsaugen von Salpetersäure, destillirtem Wasser, Alkohol, Aether und trockener, warmer Luft. Das Quecksilber selbst wurde während mehrerer Tage mit Schwefelsäure behandelt, welcher einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt waren; sodann wurde es mehrere mal in dünnem Strahle in heisses Wasser filtrirt, zuletzt getrocknet und warm in den Durchflussapparat hineinfiltrirt. Für eine Versuchsreihe wurde das Quecksilber destillirt und auf Verunreinigungen chemisch untersucht; es zeigte sich keine Spur von Beimischung eines anderen Metalles. Die Resultate dieser Versuchsreihe ergaben keine Abweichung.

Durch Neigen und Schütteln wurden Luftbläschen sorgfältig entfernt und die Oeffnungen der verticalen Schenkel nachher beständig durch Watte verschlossen gehalten. Der so vorbereitete Durchflussapparat wurde nun mit Hülfe des Kathetometers horizontal gestellt, neben ihm zu beiden Seiten das Luftthermometer *a* und der Thermoregulator *cc* angebracht und dann der Mantel des Thermostaten darüber gelegt. Etwaige Spalten am Thermostaten wurden mit Asbest verstopft. Jetzt wurde der Apparat auf die gewünschte Temperatur erwärmt und sodann mit dem Kathetometer die dem Beginne und dem Ende des Versuches entsprechenden Höhen der Quecksilbersäule in den beiden Schenkeln a_1, e_1, a_2, e_2 (Fig. 1 Taf. I) gemessen. Dasselbe geschah zur Controle nochmals am Ende jeder Versuchsreihe. Durch kleine Thermometer t_1 und t_2, welche an die Verticalschenkel angelegt waren, wurde die Temperatur innerhalb dieser Röhren ermittelt und ebenso die Temperatur des Quecksilbers im Gefässe *W*. Durch die Biegungen am unteren Ende der Verticalröhren war das Herüberströmen des erwärmten Quecksilbers verhindert; ausserdem waren diese Röhren durch Holzschirme gegen die Strahlung des Thermostaten geschützt;

Digitized by Google

es trat daher in denselben eine bedeutende Temperaturerhöhung überhaupt nicht ein. Um einen Anhaltspunkt über die Genauigkeit dieser Temperaturbestimmung zu haben, wurde ein Thermometer in das Quecksilber eingetaucht und dessen Angabe mit derjenigen des aussen angelegten verglichen; bei dem Versuche Nr. 12, Tab. II zeigte das äussere $t_2 = 23^0$, das eingetauchte dagegen 25^0. Ein Fehler von 5^0 in dieser Bestimmung würde aber, wie aus dem Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers folgt, noch nicht einen Fehler von $0{,}1\,\%$ im schliesslichen Resultate veranlassen.

Mit Hülfe der Luftpumpe, welche mit dem oberen Fortsatze des Gefässes W verbunden war, wurde das Quecksilber in dieses Gefäss herüber gesaugt; durch Zugiessen und Wegnehmen von Quecksilber aus dem anderen Schenkel wurde der Druckunterschied so variirt, dass derselbe zwischen 20 und 45 cm Quecksilber betrug. Nachdem die Verbindung mit der Luftpumpe aufgehoben war, begann das Durchfliessen. Die Zeitpunkte, in welchen das Quecksilber jede der beiden Verengerungen passirte, wurden beobachtet und dadurch die Durchflusszeit bestimmt. Bei derselben Temperatur wurden immer mehrere Versuche angestellt, und aus den beobachteten Durchflusszeiten, welche unter sich selten um $^1/_4\,\%$ abwichen, das Mittel genommen. Sowohl das Volumen des Gefässes W als der Radius der Capillaren war durch Auswägen mit Quecksilber bestimmt; für die Bestimmung des Radius der Capillaren wurde eine Bunge'sche Wage benutzt, mit der bis auf Zehntelmilligramme genau gewogen werden konnte.

Berechnung der Versuche. Der Durchfluss fand nicht bei constantem Drucke statt; die Druckhöhe änderte sich in beiden Schenkeln; es ist daher die Gleichung zur Berechnung der Reibungsconstanten zunächst abzuleiten.

Bezeichnet μ die Reibungsconstante, R den Radius der Capillaren, l die Länge derselben, $h_1 - h_2$ die Druckdifferenz an den Enden der Capillaren, gemessen durch die Höhe einer Quecksilbersäule von 0^0; dv das Volumen des in dem Zeitelement dt durchfliessenden Quecksilbers, ϱ das specifische Gewicht des Quecksilbers bei 0^0 und g die Fallbeschleunigung, so ist:

Digitized by Google

$$(I) \qquad dv = \frac{\pi \cdot R^4 \cdot dt \cdot (h_1 - h_2)\, g \cdot \varrho}{8 \cdot \mu \cdot l}.$$

Sind q_1 und q_2 die Querschnitte der Röhren an den Stellen, wo die Flüssigkeitsoberflächen sich zur Zeit t befinden, so ist $dv = -q_1\, dh_1 = q_2\, dh_2$. Bezeichnet ferner T die Durchflusszeit für das Volumen V und ist:

$$h_1 = a_1 \quad \text{und} \quad h_2 = a_2 \quad \text{zur Zeit} \quad t = 0$$
$$\text{und } h_1 = e_1 \quad \text{und} \quad h_2 = e_2 \quad \text{zur Zeit} \quad t = T,$$

so folgt aus $q_2\, dh_2 = -q_1\, dh_1$ durch Integration:

$$h_2 = \frac{a_1 q_1 + a_2 q_2 - h_1 q_1}{q_2}.$$

Dadurch geht Gleichung (I) über in:

$$-q_1\, dh_1 = \frac{\pi \cdot R^4\, dt \cdot \{h_1 (q_1 + q_2) - (a_1 q_1 + a_2 q_2)\}\, g \cdot \varrho}{8 \mu \cdot l \cdot q_2},$$

woraus nach Trennung der Variabeln folgt:

$$(II) \qquad \log \text{nat} \frac{q_2 (a_1 - a_2)}{q_2 (e_1 - a_2) - q_1 (a_1 - e_1)} = \frac{\pi \cdot R^4 (q_1 - q_2)\, T \cdot g \cdot \varrho}{8 \mu\, l\, q_1 \cdot q_2}.$$

Für q_1 und q_2 lassen sich noch direct gemessene Grössen einführen. Es ist nämlich: $q_1 (a_1 - e_1) = V$ und $q_2 (e_2 - a_2) = V$. Wenn man hieraus q_1 und q_2 bestimmt und in (II) einführt, so ergibt sich:

$$(III) \qquad \mu = \frac{\pi \cdot R^4 T \cdot \{(a_1 - a_2) - (e_1 - e_2)\}\, g \cdot \varrho}{8 \cdot V \cdot l \cdot \log \text{nat} \left(\frac{a_1 - a_2}{e_1 - e_2}\right)}.$$

Nun macht aber noch der Umstand, dass das durchfliessende Quecksilber eine andere Temperatur hat, als dasjenige im Gefässe W, eine Correctur nöthig. In der Theorie bezeichnet nämlich V das Volumen des durchfliessenden Quecksilbers; dieses ist aber nicht direct zu beobachten, sondern es ist aus dem Volumen des Gefässes W und der Durchflusstemperatur zu berechnen. Bezeichnet Q das Gewicht des Quecksilbers, das bei 0^0 von dem Gefässe W gefasst wird, und σ das specifische Gewicht des Quecksilbers bei der Durchflusstemperatur, so ist für V einzuführen Q/σ.

Die endgültige Gleichung zur Bestimmung von μ ist also:

Digitized by Google

$$\mu = \frac{\pi \cdot R^4 \, T \, \{(a_1 - a_2) - (e_1 - e_2)\} \, \varrho \cdot \sigma \cdot g}{8 \cdot q \cdot l \cdot \log \text{nat} \left(\frac{a_1 - a_2}{e_1 - e_2}\right)}.$$

Die Dimensionen des Apparates wurden, so weit es die Umstände erlaubten, innerhalb möglichst weiter Grenzen variirt. Die benutzten Capillaren, welche einen gleichmässigen Querschnitt besassen, hatten folgende Radien: $R_1 = 0{,}015\,185\,9$ cm, $R_2 = 0{,}010\,831\,2$ cm; $R_3 = 0{,}005\,359\,63$ cm. Die übrigen Dimensionen anzugeben, wäre zu weitläufig, da die ganz aus Glas gefertigten Durchflussapparate öfters zersprangen und bei den Reparaturen die Grössenverhältnisse wechselten. So war z. B. die Länge der Capillaren R_2 bei den ersten Versuchen, welche mit derselben angestellt wurden, $l = 33{,}98$ cm; nach mehrmaliger Reparatur dieses Apparates hatte dieselbe nur noch eine Länge von 29,9 cm. Ich beschränke mich daher darauf, die Grenzen anzugeben, zwischen welchen die übrigen Versuchsbedingungen variirten. Die grösste Länge einer Capillaren betrug 41,8 cm, die kleinste 20,98 cm; die grösste Druckdifferenz $a_1 - a_2 = 44{,}22$ cm, die kleinste $e_1 - e_2 = 19{,}64$ cm.

Diese Aenderungen in den Dimensionen genügten, um die in der Secunde durchfliessende Menge des Quecksilbers zwischen sehr weiten Grenzen variiren zu lassen. So betrug dieselbe bei dem Versuche Nr. 3, Tab. III 6,68 mg, dagegen bei Versuch 7, Tab. I 268 mg, also das Vierzigfache.

Ich lasse nun die vollständige Angabe aller Daten folgen, welche sich auf die bei 340,1 angestellte Versuchsreihe beziehen, mit Ausnahme der das Luftthermometer betreffenden.

Zimmertemperatur 16°; Radius der Capillaren 0,005 359 63 cm; Länge derselben $l = 20{,}98$ cm; $a_1 = 49{,}22$ cm; $e_1 = 45{,}75$ cm; $a_2 = 5{,}0$ cm; $e_2 = 9{,}245$ cm; am Schlusse der Versuchsreihe zur Controle $a_2 = 5{,}02$, $e_2 = 9{,}26$. Mittlere Temperatur des Quecksilbers im ersten Schenkel: $t_1 = 21°$; im zweiten Schenkel: $t_2 = 22°$, im Gefässe W: $t = 18°$, Temperatur des Thermostaten nach dem Luftthermometer: 340,1°, Gewicht des Quecksilbers im Gefässe W: 29,441 g bei 13,5°; Durchflusszeit: 41 Min. 45 Sec. beim ersten und 41 Min. 39 Sec.

Digitized by Google

beim zweiten Versuch. Daraus ergibt sich $a_1 - a_2 = 44{,}05$; $e_1 - e_2 = 36{,}367$ cm (auf 0° reducirt). $T = 2502$ Sec.

Diese Daten ergeben: $\mu_{340,1} = 0{,}008\,975$.

Die Resultate der Versuche sind in folgenden Tabellen zusammengestellt. Jedes Ergebniss ist das Mittel aus einer Versuchsreihe bei derselben Temperatur oder bei Temperaturen, die höchstens um 2° C. differirten.

Tabelle I.

Versuche mit der Capillare $R_1 = 0{,}015\,185\,9$ cm.

	t	μ_t beob.	μ_t ber.	Fehler in %
1.	−18,1	0,01836	0,01823	+0,78
2.	0	1688	1697	−0,53
3.	16,7	1575	1592	−1,07
4.	99	1227	1223	+0,27
5.	124	1171	1152	+1,64
6.	237,8	986	972	+1,43
7.	282	9499	9411	+0,92

Dass in höheren Temperaturen bei dieser Capillare die beobachteten Reibungsconstanten stets beträchtlich zu gross gefunden wurden, mag daher rühren, dass die Capillare im Vergleich zum Thermostaten sehr lang war, (nämlich 41,8 cm zu 46 cm) sodass die Menge des vorgewärmten Quecksilbers kaum hinreichte.

Tabelle II.

Versuche mit der Capillare $R_2 = 0{,}010\,831\,2$ cm.

	t	μ_t beob.	μ_t ber.	Fehler in %
1.	−21,4	0,01868	0,01847	+1,13
2.	0	1698	1697	+0,06
3.	9,2	1631	1640	−0,56
4.	10,1	1620	1631	−0,7
5.	12,5	1599	1618	−1,18
6.	18,3	1561	1582	−1,21
7.	98,8	1228	1224	+0,33
8.	99,1	1225	1222	+0,22
9.	154	1092	1090	+0,24
10.	176,2	1047	1045	+0,14
11.	272	9492	9477	+0,16
12.	314,7	9183	9172	+0,19

Digitized by Google

Tabelle III.

Versuche mit der Capillare $R_3 = 0{,}005\,359\,63$ cm.

	t^0	μ_t beob.	μ_t ber.	Fehler in %
1.	11,5	0,01619	0,01625	−0,37
2.	12,8	1605	1615	−0,66
3.	13,6	1592	1610	−1,23
4.	196,7	1018	1017	+0,09
5.	249	9642	9652	−0,11
6.	262,5	9615	9543	+0,71
7.	263	9636	9540	+1,00
8.	316	9177	9160	+0,19
9.	340,1	8975	9054	−0,88

Die Resultate der Beobachtung werden durch folgende Gleichung dargestellt:

$$\mu_t = 0{,}016\,969 - 0{,}000\,066\,052\,5\,t$$
$$+ 0{,}000\,000\,208\,47\,t^2 - 0{,}000\,000\,000\,245\,5\,t.$$

Die aus dieser Gleichung berechneten Werthe von μ sind mit den aus den Versuchsdaten berechneten in den Tabellen zusammengestellt und verglichen. Bei der grossen Zahl der zu beobachtenden Daten erscheinen die Abweichungen, welche sich nie auf 2% belaufen, nicht über Erwarten gross.

Eine Vergleichung der gefundenen Grösse mit den früheren Bestimmungen der Reibungsconstanten ergibt folgendes Resultat:

E. Warburg: $\mu_{17} = 0{,}01602$. Obige Gleichung $\mu_{17} = 0{,}01591$
Villari: $\mu_{10} = 0{,}02977$. „ „ $\mu_{10} = 0{,}01633$

Die Uebereinstimmung der beiden ersten Werthe ist sehr befriedigend, die Differenz beträgt nur 0,7%. Dagegen lässt sich der aus Villari's Versuchen berechnete Reibungscoëfficient mit den beiden anderen durchaus nicht in Einklang bringen; er ist fast doppelt so gross als diese, obgleich ich diejenige Versuchsreihe Villari's zu Grunde gelegt habe, welche die kleinere Reibungsconstante ergibt, nämlich diejenige, aus welcher p. 31 die Poiseuille'sche Constante zu 222.1,086 bestimmt ist. Die Ursache der Abweichung sowohl in der absoluten Grösse des von ihm bestimmten Werthes von μ als auch der einzelnen Versuchsreihen unter

Digitized by Google

sich, welche sich auf über 23% beläuft, ist von Villari selbst theilweise angedeutet. Zunächst standen ihm nicht Capillaren von constantem Querschnitt zu Gebote; die von ihm benutzten waren „wenig calibrisch".[1]) Dieser Umstand ist aber von der grössten Bedeutung, da die Gleichung zur Berechnung der Reibungsconstanten die vierte Potenz des Radius enthält. Sodann erscheint auch die Methode, den Apparat zu reinigen, ungenügend. Der gläserne Theil desselben wurde nämlich so lange mit Quecksilber ausgespült, bis dasselbe mit reiner, glänzender Oberfläche ausfloss[2]); dieses Kriterium gibt aber durchaus keine Bürgschaft für die Reinheit des Quecksilbers und des damit gespülten Apparates.[3]) Ferner kann der Umstand von nachtheiligen Folgen gewesen sein, dass die Capillare eingekittet war[4]), da das Einkitten zu sehr erheblichen Verunreinigungen des Apparates und des Quecksilbers Veranlassung geben kann.

Daher ist es Villari auch nicht gelungen, das Gesetz von Poiseuille durch Aenderung der Versuchsbedingungen „en bloc"[5]) zu beweisen, d. h. für die Constante C auch wirklich einen constanten Werth zu erhalten, was doch der einzige vollgültige Beweis für die Richtigkeit des Gesetzes gewesen wäre; er beweist daher die einzelnen Theile des Gesetzes („das Gesetz der Längen, des Druckes, der Radien") durch selbständige Versuchsreihen, deren Mittelwerthe immer noch 8% voneinander abweichen.[6])

Vergleichung mit anderen Substanzen. Für eine grosse Anzahl von Flüssigkeiten ist die Reibungsconstante mit Bezug auf ihre Abhängigkeit von der Temperatur untersucht, meistens allerdings nur innerhalb ziemlich enger Grenzen. Wenn man nun mit diesen Resultaten das Verhalten des Quecksilbers vergleicht, so ist dasselbe qualitativ nicht verschieden: die Reibungsconstante nimmt mit der Temperatur

1) l. c. p. 7.
2) ibid.
3) Quincke, Pogg. Ann. **139.** p. 66. 1870.
4) l. c. p. 7.
5) l. c. p. 9.
6) l. c. p. 31.

Digitized by Google

ab, und zwar bei niederen Temperaturen rascher als bei höheren; allein die Grösse dieser Aenderung ist beim Quecksilber relativ sehr klein. Die Zusammenstellung der für einige Stoffe gefundenen Resultate möge dieses zeigen.

In der folgenden Tabelle steht unter *A* der Name der Substanz, unter *B* der Name des Beobachters, unter *C* das Temperaturintervall, innerhalb dessen für den betreffenden Stoff die Beobachtung ausgeführt wurde; unter *D* die beobachtete Abnahme von μ in diesem Temperaturintervall, und zwar in Procenten des kleineren Werthes, und unter *E* die entsprechende Aenderung von μ bei Quecksilber innerhalb desselben Intervalles. In dieser Tabelle sind ausser Wasser und Glycerin nur diejenigen Stoffe aufgenommen, deren Reibungsconstante durch die Temperatur am wenigsten beeinflusst wird.

Tabelle IV.

A	*B*	*C*	*D*	*E*
Glycerin	Schöttner	2,8—25,6	680%	11%
Wasser	Sprung	0 —50	220	21
Ameisensäureäthyläther	Rellstab	13,1 —47,5	46	13,6
Methylalkohol . . .	„	11,5—42,5	43	12,5
Essigsäuremethyläther .	„	13,7—40,1	34	11
Aceton	„	11,1—43	14	12,8
Aethyläther	„	10,1—28	2,2	8,3
Aldehyd	„	10 —20	0	5,2

Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, dass fast alle Substanzen eine grössere Aenderung der Reibungsconstanten aufweisen, als das Quecksilber; Aceton hat eine ungefähr ebenso grosse, Aethyläther und Aldehyd eine kleinere. Dieser letztere Umstand ist auffallend; es ist aber nicht schwer, die Ursache desselben zu erkennen. Alle diejenigen Stoffe nämlich, welche eine geringe Aenderung von μ zeigen, sind nur in einem kleinen Temperaturintervall untersucht, welches ganz in der Nähe des Siedepunktes der betreffenden Substanz liegt. (Der Siedepunkt des Acetons ist 56°, des Aethyläthers 34,45°, des Aldehyds 22°). Nun hat aber bei allen Stoffen in der Nähe des Siedepunktes die

Digitized by Google

Temperatur den geringsten Einfluss auf die Reibungsconstante, wie ein Blick auf die betreffenden Curven lehrt. Vergleicht man das Verhalten des Aethers und des Aldehyds mit demjenigen des Quecksilbers bei einer solchen Temperatur, die man als analog ansehen kann, so zeigt sich wieder, dass das Quecksilber wenigstens keine grössere Aenderung der Reibungsconstanten erfährt, als diese Stoffe. In dem Intervall von 316 bis 340° z. B. erniedrigt sich μ für jeden Grad nur noch um 0,09% (Aether zwischen 10 und 28° um 0,12%), und der Verlauf der Curve für Quecksilber lässt vermuthen, dass in dem Intervall von 350 bis 360° eine Aenderung der Reibungsconstanten sich ebenso wenig nachweisen liesse, wie für Aldehyd zwischen 10 und 20°.

Es war auch von Interesse, zu sehen, ob das Quecksilber in der Nähe des Gefrierpunktes und des Siedepunktes Unregelmässigkeiten in der Aenderung der Reibungsconstanten zeige. Innerhalb derjenigen Temperaturen, zwischen welchen ich beobachtet habe (— 21,4 und 340,1°) habe ich eine Unstetigkeit in der Curve, welche die Abhängigkeit der Reibungsconstanten darstellt, nicht bemerken können. Leider vermochte ich nicht dem Gefrierpunkte und dem Siedepunkte so nahe zu kommen, als es erwünscht gewesen wäre. Bei den niedrigen Temperaturen scheiterte der Versuch daran, dass es mir nicht gelang, hinlänglich lange Zeit eine constante Temperatur zu erhalten, welche dem Gefrierpunkte des Quecksilbers näher gelegen wäre als die durch Schnee und Salz erzeugte. Bei den hohen Temperaturen hatte meine Versuchsanordnung einen anderen störenden Umstand zur Folge. Der Thermostat hätte zwar leicht gestattet, höhere Temperaturen zu erzeugen und constant zu erhalten. Da aber das Quecksilber nach jedem einzelnen Versuche mit Hülfe der Luftpumpe wieder zurückgesaugt wurde, so kam es dabei unter niedrigeren Druck und gerieth in ein heftiges, für den zerbrechlichen Durchflussapparat öfters verhängnissvolles Sieden.

Physikal. Inst. d. Univ. Freiburg i/Br., Juli 1881.

Digitized by Google

II. *Ueber die innere Reibung der Lösungen einiger Chromate; von K. F. Slotte.*

Untersuchungen über die innere Reibung oder die Zähigkeit von Salzlösungen sind in neuester Zeit von Hrn. Sprung[1]) und — mit Rücksicht auf die Beziehungen zwischen der inneren Reibung und dem galvanischen Leitungsvermögen — von Hrn. Grotrian[2]) ausgeführt. Durch die unten beschriebenen Versuche, die sich hauptsächlich an die Untersuchungen des Hrn. Sprung anschliessen, habe ich einen kleinen Beitrag zur Kenntniss desselben Gegenstandes zu liefern gesucht.

Die Zähigkeiten wurden mittelst der Ausflussmethode bestimmt, und zwar durch Beobachten der Ausflusszeiten eines bestimmten Volumens der zu untersuchenden Flüssigkeiten bei constantem Druck. Der von mir benutzte Apparat hatte dieselbe Einrichtung wie der von Hrn. Sprung angewandte. In Bezug auf die allgemeine Anordnung desselben verweise ich auf die Abhandlungen des Hrn. G. Wiedemann[3]) und Hrn. Sprung.[4]) Ich will nur noch über einzelne Theile des Apparates Folgendes mittheilen.

Zur Bestimmung der Temperatur des Wassers im Glaskasten, in dem sich das Ausflussrohr befand, diente ein in Zehntelgrade getheiltes, justirtes Thermometer. Die Kugel des Thermometers befand sich dicht über dem mittleren Theile des Capillarrohres. Die Spritzflasche, in welcher — wie bei Hrn. Sprung — die durchgegangene Untersuchungsflüssigkeit aufgefangen wurde, war ebenfalls mit einem Thermometer versehen, sodass die Flüssigkeit bei einem neuen Versuche vor dem Füllen des Ausflussrohres auf die erforderliche Temperatur erwärmt werden konnte.

Die Erwärmung des das Ausflussrohr umgebenden Wassers

1) Sprung, Pogg. Ann. **149.** p. 1. 1876.

2) Grotrian, Pogg. Ann. **157.** p. 130, 237. 1876; **160.** p. 238. 1877. Wied. Ann. **8.** p. 529. 1879.

3) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **99.** p. 221. 1856.

4) Sprung, Pogg. Ann. **159.** p. 4. 1876.

Digitized by Google

im Kasten wurde durch eine Art von Wasserheizung bewerkstelligt. In der Nähe des Kastens war nämlich ein mit Wasser gefüllter, durch einen Deckel wasserdicht verschlossener Kessel aufgestellt, der mit dem Kasten in doppelter Verbindung stand. Der obere Theil des Kessels communicirte mit dem Kasten durch einen Kautschukschlauch, der in eine nahe dem Boden des Kastens befindliche, mit Hahn versehene Oeffnung ausmündete, während eine zweite Röhrenleitung den Deckel des Kessels durchsetzte und nahe am Boden desselben mündete. Das im Kessel erwärmte Wasser strömte bei geöffnetem Hahn aus dem oberen Theile des Kessels in den Kasten hinein, während aus dem Kasten wieder kälteres Wasser in den Kessel zurückfloss.

Zur Bestimmung der Ausflusszeiten benutzte ich eine mit Arretirung versehene Secundenuhr.

Die Versuche wurden folgendermassen ausgeführt. Nachdem das Wasser im Glaskasten und die zu untersuchende, vorher filtrirte Flüssigkeit in der Spritzflasche auf die erforderliche Temperatur gebracht waren, wurde das Ausflussrohr nebst der Hohlkugel mit der Flüssigkeit gefüllt, die Spritzflasche wieder an die Mündung des Ausflussrohres gebracht und das Rohr mit dem Apparate, durch welchen der constante Druck erzeugt wurde, in Verbindung gesetzt. Die Zeitpunkte, in welchen die Oberfläche der Flüssigkeit im Ausflussrohre die beiden darauf angebrachten, zu einer genauen Bestimmung des ausgeflossenen Volumens dienenden Marken passirte, suchte ich immer auf Zehntelsecunden zu schätzen. Grössere Ungleichförmigkeiten in der Erwärmung des Wassers im Kasten wurden durch oft wiederholtes Umrühren vermieden und die Temperaturschwankungen des Wassers während der Dauer eines Versuches sorgfältig innerhalb der Grenzen von höchstens $0{,}1^0$ unter bis $0{,}1^0$ über dem bestimmten Temperaturpunkt gehalten, bei welchem die Ausflusszeit zu beobachten war. Mit gleicher Sorgfalt habe ich auch Druckänderungen zu vermeiden gesucht.

Zuerst bestimmte ich die Ausflusszeiten von destillirtem Wasser bei vier Temperaturen. Darauf folgte die Untersuchung der Salzlösungen, von denen auch jede bei vier Tem-

Digitized by Google

peraturen durchgeleitet wurde, und zwar im allgemeinen dreimal bei jeder Temperatur.

Sobald die Bestimmung der Ausflusszeiten von den verschiedenen Concentrationen einer Salzlösung abgeschlossen war und ein neues Salz zur Untersuchung gelangen sollte, wurde jedesmal destillirtes Wasser bei einer von den vier Temperaturen durchgeleitet und die Ausflusszeit desselben beobachtet. Diese Ausflusszeiten stimmten immer mit den zuerst gefundenen Zahlen für Wasser genau überein und zeigten somit, dass der Apparat keine Veränderungen erlitten hatte.

Die specifischen Gewichte der Lösungen sind alle mit dem Pyknometer bestimmt und beziehen sich auf Wasser von 4° C.

Die Procentgehalte (Gewichtstheile Salz auf 100 Gewichtstheile Lösung) habe ich durch Analysen ermittelt, und zwar folgendermassen. Eine mit Salzsäure und Alkohol versetzte, gewogene Menge der Lösung wurde über dem Wasserbade erwärmt, bis der Aldehydgeruch verschwunden war, und nach Zusatz von Ammoniak wieder digerirt, bis die Flüssigkeit über dem Niederschlage ganz farblos war. Darnach wurde der ausgewaschene Niederschlag im Luftbade getrocknet, geglüht und als Chromoxyd gewogen.

Jede Lösung wurde zweimal analysirt, mit Ausnahme der Lösungen von saurem Ammoniumchromat, bei welchen die Concentration nur einen unbedeutenden Einfluss auf die Zähigkeit ausübt. Für die zweite Concentration des sauren chromsauren Kaliums habe ich jedoch nur einen von den aus den Analysen erhaltenen Procentgehalt benutzt, nämlich denjenigen, der mit einem nach dem specifischen Gewichte aus einer Tabelle[1]) berechneten Procentgehalten am nächsten übereinstimmt. Ebenso habe ich für die erste Concentration des chromsauren Magnesiums nur diejenige von den gefundenen Procentzahlen angewandt, welche am nächsten mit dem Verlauf der Curve übereinstimmt, die sich mit den specifischen Gewichten als Abscissen und den Mitteln aus den durch die Analysen gefundenen Procentgehalten der beiden anderen

1) F. Kohlrausch, Leitfaden der prakt. Physik. p. 224. 1877.

Digitized by Google

Concentrationen als Ordinaten construiren lässt. In der folgenden Tabelle stelle ich die Resultate meiner Analysen zusammen.

Conc.	$K_2Cr_2O_7$		K_2CrO_4	Na_2CrO_4			$(NH_4)_2Cr_2O_7$			$(NH_4)_2CrO_4$			$MgCrO_4$		
	1.	2.		1.	2.	3.	1.	2.	3.	1.	2.	3.	1.	2.	3.
Gef.	4,69	6,97	24,27	5,83	10,55	14,68	6,85	13,00	19,93	10,57	19,78	27,95	12,31	21,94	27,64
Proc.	4,74	—	24,25	5,69	10,69	14,93	—	—	—	10,46	19,71	28,12	—	21,77	27,78
Mittel	4,71	6,97	24,26	5,76	10,62	14,81	6,85	13,00	19,93	10,52	19,75	28,04	12,31	21,86	27,71

Das zu den Versuchen benutzte saure Kaliumchromat wurde vorher umkrystallisirt, ebenso das neutrale Kaliumchromat. Dennoch war die von mir benutzte Lösung dieses Salzes wahrscheinlich mit einer kleineren Menge fremder Substanzen verunreinigt. Denn während nach einer Tabelle von Kremers[1]) dem gefundenen specifischen Gewichte der Lösung der Procentgehalt 25,72 entsprechen sollte, betrug der Gehalt an K_2CrO_4 in der Lösung nach zwei von mir ausgeführten, gut übereinstimmenden Analysen nur 24,26 Proc. Auch sind die von mir gefundenen Zähigkeiten dieser Lösung etwas grösser als die Zähigkeiten, die sich durch graphische Interpolation aus den Beobachtungen des Hrn. Sprung für eine K_2CrO_4-Lösung dieser Concentration ergeben.

Das saure Ammoniumchromat war in dem chemischen Laboratorium des Hrn. G. Wiedemann hergestellt und wurde ohne Umkrystallisirung zu den Versuchen benutzt; ebenso die übrigen Salze, die aus der chemischen Fabrik des Hrn. Dr. Schuchardt in Görlitz bezogen waren.

Nach der Theorie des Hrn. Hagenbach[2]) ist die Zähigkeit:

$$(1) \qquad z = \frac{\pi P H r^4}{8 W l} \cdot t - \frac{s P W}{2^{10/3} \pi g l} \cdot \frac{1}{t},$$

---

1) Kremers, Pogg. Ann. **96.** p. 63. 1855.
2) Hagenbach, Pogg. Ann. **109.** p. 358. 1860.

Digitized by Google

wo P das Gewicht der Volumeneinheit Wasser, H die Höhe der drückenden Wassersäule, t die Ausflusszeit des Volumens W, r den Radius, l die Länge des Capillarrohres, s das specifische Gewicht der Flüssigkeit und g die Beschleunigung der Schwerkraft bedeutet.

Durch eine einfache Transformation erhält man aus (1):

$$\frac{8\,W\,l}{\pi\,P\,H\,r^4}\cdot z = t - \frac{W^2\,.\,s}{2^{1/2}\,g\,H\,.\,\pi^2\,r^4}\cdot\frac{1}{t}.$$

Wird der Ausdruck auf der linken Seite mit t' bezeichnet und:

$$A = \frac{W^2}{2^{1/2}\,g\,H\,\pi^2\,r^4}$$

gesetzt, so ist:

$$t' = t - \frac{A\,.\,s}{t}.$$

Bei dem von mir benutzten Apparate war $W = 27{,}067$ ccm, $l = 31{,}7$ cm, $r = 0{,}029$ cm, $H = 162{,}7$ cm. Wird $g = 980{,}9$ cm gesetzt, so erhält man $A = 520{,}17$. Zur Berechnung der den Zähigkeiten proportionalen Zahlen t' hat man also:

(2) $$t' = t - \frac{520{,}17\,.\,s}{t}.$$

In den folgenden Tabellen, in denen die Resultate meiner Versuche zusammengestellt sind, bedeutet T die Temperatur in Celsiusgraden, t die Mittel der beobachteten Ausflusszeiten in Secunden, t' die nach (2) berechneten Zahlen; z ist die Zähigkeit, wenn die des Wassers bei 10^0 gleich 100 gesetzt wird (also gleich $100\,t'$ dividirt durch 260,5); p ist das Mittel der aus den Analysen einer Lösung erhaltenen Procentgehalte, und s ist das specifische Gewicht.

Wasser.

T	Beobachtete Ausflusszeiten				t	t'	z
10^0	262	263	262	263	262,5	260,5	100
20	203	202	202,5	202,5	202,5	199,9	76,7
30	163	163,5	163,5	163	163,3	160,1	61,5
40	135	135	134,5	134,5	134,8	130,9	50,2

Digitized by Google

Saures chromsaures Kalium. Neutrales chromsaur. Kalium.

$\frac{p}{s}$	4,71 1,0325 bei 11°			6,97 1,0493 bei 10,6°			24,26 1,2335 bei 18°		
T	t	t'	z	t	t'	z	t	t'	z
10°	259,7	257,6	98,9	259	256,9	98,6	349,1	347,3	133,3
20	201,3	198,6	76,2	203,1	200,4	76,9	279,7	277,4	106,5
30	163,9	160,6	61,7	164,9	161,6	62	231,9	229,1	87,9
40	136,9	133	51,1	138	134	51,4	196,8	193,5	74,3

Neutrales chromsaures Natrium.

$\frac{p}{s}$	5,76 1,0576 bei 17,4°			10,62 1,1125 bei 17,1°			14,81 1,1644 bei 20,7°		
T	t	t'	z	t	t'	z	t	t'	z
10°	306,5	304,7	117	368,6	367	140,9	454,5	453,2	174
20	238,8	236,5	90,8	284,2	282,2	108,3	346,9	345,2	132,5
30	192,6	189,7	72,8	228,2	225,7	86,6	277	274,8	105,5
40	159,2	155,7	59,8	188,9	185,8	71,3	226,5	223,8	85,9

Saures chromsaures Ammonium.

$\frac{p}{s}$	6,85 1,0393 bei 12°			13,00 1,0782 bei 10,5°			19,93 1,1258 bei 12°		
T	t	t'	z	t	t'	z	t	t'	z
10°	259,8	257,7	98,9	260,3	258,1	99,1	264,3	262,1	100,6
20	202,7	200	76,8	206	203,3	78	211,6	208,8	80,2
30	166	162,7	62,5	169,7	166,4	63,9	176,2	172,9	66,4
40	139,2	135,3	51,9	142,8	138,9	53,3	149,3	145,4	55,8

Neutrales chromsaures Ammonium.

$\frac{p}{s}$	10,52 1,0633 bei 13°			19,75 1,1197 bei 13,7°			28,04 1,1727 bei 19,6°		
T	t	t'	z	t	t'	z	t	t'	z
10°	284	282,1	108,3	315,1	313,3	120,3	361	359,3	137,9
20	224,5	222	85,2	251	248,7	95,5	288,8	286,7	110,1
30	—	—	—	208,2	205,4	78,8	240	237,5	91,2
40	154,1	150,5	57,8	175,6	172,3	66,1	203,2	200,2	76,9

Digitized by Google

Chromsaures Magnesium.

p	12,31			21,86			27,71		
s	1,0886 bei 13,6°			1,1641 bei 14,5°			1,217 bei 13,6°		
T	t	t'	z	t	t'	z	t	t'	z
10°	396,9	395,5	151,8	594,3	593,3	227,8	828,4	827,6	317,7
20	302,4	300,5	115,4	446,5	445,1	170,9	614,8	613,8	235,6
30	241,9	239,6	92	352,7	351	134,7	477,5	476,2	182,8
40	198,2	195,3	75	285	282,9	108,6	380,8	379,1	145,5

Aus den Untersuchungen des Hrn. Sprung[1]) ergibt sich u. a., dass die „gleichconcentrirten Lösungen der Salze, welche die Basen: Kali, Natron und Ammon mit den Säuren: H_2SO_4, HCl, HNO_3, $HClO_3$, HBr, HJ bilden, hinsichtlich ihrer Zähigkeit der Ordnung der vorstehenden Säuren folgen, so zwar, dass den Sulfaten die grösste, den Jodiden die geringste Zähigkeit zukommt." (Als „gleichconcentrirte" bezeichnet Hr. Sprung solche Lösungen, welche gleiche Gewichtsmengen Salz in gleichen Gewichtstheilen der Lösung enthalten.) Dass auch die (neutralen) Salze, welche die oben genannten Basen mit der Chromsäure bilden, sich in diese Reihe einordnen lassen, ist aus der folgenden Tabelle ersichtlich. Die Zahlen in dieser Tabelle sind die Zähigkeiten von Lösungen der Salze, deren Namen über den verticalen Reihen stehen, wenn die Zähigkeit des Wassers bei 10° gleich 100° gesetzt wird. Die Zähigkeiten der Lösungen von Na_2CrO_4 und $(NH_4)_2CrO_4$ sind aus den vorstehenden Tabellen genommen, die übrigen durch graphische Interpolation und Reduction auf Wasser von 10° aus Hrn. Sprung's Beobachtungen erhalten.

Procentgehalt	Temp.	K_2SO_4	K_2CrO_4	KCl
9,77	10°	110,9	106,3	96,2
	30°	71,1	68	62,7
		Na_2SO_4	Na_2CrO_4	NaCl
5,76	10°	117,3	117	108,4
10,62	30°	88,4	86,6	75,8
		$(NH_4)_2SO_4$	$(NH_4)_2CrO_4$	NH_4Cl
19,75	10°	137,7	120,3	91,6
	30°	88,8	78,8	63,8

1) Sprung, Pogg. Ann. **159**. p. 27. 1876.

Digitized by Google

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dass die Chromsäure zwischen der Schwefelsäure und der Salzsäure in der oben genannten Reihe Platz findet. Die beiden zweibasischen Säuren stehen also in der Reihe vor den einbasischen.

Aus den Beobachtungen des Hrn. Sprung[1]) folgt weiter, dass von den gleichconcentrirten Lösungen der Salze, welche die oben genannten einbasischen Säuren mit den Basen NaOH, KOH, NH_4OH bilden, die Lösungen der Natriumsalze die grösste, die der Ammoniumsalze die geringste Zähigkeit besitzen. Die Lösungen der Salze, welche die genannten Basen mit der Schwefelsäure bilden, folgen in dieser Hinsicht einer anderen Ordnung. Zwar besitzen auch unter ihnen die Lösungen des Natriumsalzes grössere Zähigkeit als gleichconcentrirte Lösungen des Kalium- oder Ammoniumsalzes; aber die Zähigkeit einer Lösung von K_2SO_4 ist kleiner als die einer $(NH_4)_2SO_4$-Lösung derselben Concentration. — Auch unter den Lösungen der entsprechenden Chromate kommt denen des Natriumsalzes — wie aus den obigen Tabellen leicht zu ersehen ist — die grösste Zähigkeit zu. Um zu entscheiden, welcher Ordnung die beiden anderen Chromate in dieser Hinsicht untereinander folgen, habe ich in der untenstehenden Tabelle meine Beobachtungen für $(NH_4)_2CrO_4$ mit denen von Hrn. Sprung für K_2CrO_4 in ähnlicher Weise wie oben verglichen.

Procentgehalt	Temp.	$(NH_4)_2CrO_4$	K_2CrO_4
19,75	10°	120,3	116,8
	30°	78,8	77,9
	40°	66,1	65,7
28,04	10°	137,9	133,1
	30°	91,2	90,5

Die Zähigkeit einer Lösung von $(NH_4)_2CrO_4$ wäre somit — wenigstens bei niedrigeren Temperaturen — grösser als die einer K_2CrO_4-Lösung derselben Concentration, und die Salze, welche die oben genannten drei Basen mit der Chromsäure bilden, würden demnach hinsichtlich der Zähigkeit derselben Ordnung folgen wie die entsprechenden Sulfate.

1) l. c.

Digitized by Google

Benutze ich meine eigenen Beobachtungen für K_2CrO_4, so wird jedoch das Resultat ein anderes. Denn die Zähigkeit der von mir untersuchten K_2CrO_4-Lösung — die doch, wie schon oben erwähnt ist, wahrscheinlich eine den Ausfluss verzögernde Menge fremder Substanzen enthielt — ist um ein geringes grösser als die einer gleichconcentrirten Lösung von $(NH_4)_2CrO_4$.

In Bezug auf die von mir untersuchten sauren Chromate will ich nur hervorheben, dass die Zähigkeiten von Lösungen dieser Salze sehr wenig von der des Wassers abzuweichen scheinen, selbst wenn die Procentgehalte der Lösungen beträchtlich sind, wie es z. B. bei der stärksten Concentration von $(NH_4)_2Cr_2O_7$ der Fall ist.

Da der Einfluss der Temperatur bei allen Untersuchungen über Flüssigkeitsreibung von grosser Bedeutung ist, erlaube ich mir zuletzt eine empirische Formel mitzutheilen, durch welche die Beziehung zwischen der Zähigkeit und der Temperatur bei Wasser und vielleicht auch bei einigen anderen Flüssigkeiten dargestellt werden kann. Wenn nämlich mit t die Temperatur, mit z die Zähigkeit, mit a, b und c drei Constanten bezeichnet werden, so scheint eine Gleichung folgender Form:

$$(t + a)(z + b) = c$$

wenigstens für Wasser angenähert zu gelten. Es wäre somit:

$$z = \frac{c}{t + a} - b.$$

Mit Benutzung der Beobachtungen von Hrn. Sprung, die ein weites Temperaturgebiet umfassen, finde ich, wenn die Zähigkeiten durch die corrigirten Ausflusszeiten t' ausgedrückt werden, für Wasser:

$$z = \frac{21591}{t + 80{,}1} - 66$$

und für eine 23,37-procentige Lösung von Chlorammonium:

$$z = \frac{29300}{t + 48{,}6} - 63{,}3.$$

Die ursprünglich aus drei Beobachtungen bestimmten Constanten sind nachher mit Hülfe der übrigen Beobachtungen corrigirt.

Digitized by Google

Die Uebereinstimmung der beobachteten und der aus diesen Formeln berechneten Zahlen kann aus der folgenden Zusammenstellung beurtheilt werden.

Temp.	Wasser		Chlorammonium	
	Beobachtet	Berechnet	Beobachtet	Berechnet
0°	649,2	651,3	539,4	539,6
5	551,3	549,1	487,9	483,3
10	475	472,4	437,9	436,7
15	414,5	412,7	397,4	397,4
20	365	365	365,2	363,8
25	327,6	325,9	336,9	334,8
30	293,05	293,3	309,4	309,5
35	264,6	265,7	—	—
40	240,75	242	266,2	267,4
45	220,5	221,5	—	—
50	202,8	203,6	234,1	233,9
60	173,7	173,6	206,5	206,5

Bei einigen anderen Salzlösungen und einigen von Hrn. Rellstab[1]) untersuchten Alkoholen habe ich die Zähigkeiten durch eine Gleichung obiger Form zwar angenähert, aber weniger genau ausgedrückt gefunden. Für andere Flüssigkeiten als die genannten habe ich die Formel noch nicht geprüft.

Zur Berechnung der Zähigkeit aus der Temperatur dürfte eine Gleichung dieser Form vielleicht bequemer sein als die bekannte quadratische Formel von Poiseuille.

Sei es mir schliesslich gestattet, den Herren Prof. G. Wiedemann und Prof. E. Wiedemann für die gütige Unterstützung und Anregung, die sie mir sowohl bei dieser als auch bei anderen Arbeiten haben zu Theil werden lassen, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Phys.-chem. Laborat. d. Univ. Leipzig.

1) Rellstab, Ueber Transpirat. homol. Flüssigk. Bonn 1868.

Digitized by Google

III. *Einige Versuche über die Wärmeleitung; von C. Christiansen.*

I. Theorie.

In den letzteren Jahren haben viele Physiker das Wärmeleitungsvermögen zu bestimmen gesucht, und es liegt jetzt eine ganze Reihe Arbeiten darüber vor. Ohne mich auf eine Kritik derselben einzulassen, will ich nur bemerken, dass nicht nur die angewandten Methoden, sondern auch die gewonnenen Resultate sehr voneinander abweichen. Nur in sehr wenigen Fällen kennt man das absolute Leitungsvermögen der Körper, und selbst über das relative kann man in vielen Fällen Zweifel hegen. Dies beruht in der Hauptsache darauf, dass man durch die Versuche eine Grösse bestimmt, die ausser dem Leitungsvermögen zugleich das specifische Gewicht und die specifische Wärme enthält.

Als ich von dem „Carlsbergerfond" eine Unterstützung zur Untersuchung der Brechung des Lichtes in stark gefärbten Körpern erhalten hatte, bemühte ich mich gleichzeitig, andere physikalische Constanten dieser Stoffe zu bestimmen. Besonders suchte ich eine Methode auf, durch welche das relative Leitungsvermögen für Wärme auf eine einigermassen einfache und doch genaue Weise gefunden werden konnte.

Drei runde Kupferplatten I II III (Taf. I Fig. 4) waren durch ganz kleine Glasstückchen voneinander getrennt. Ihre Dimensionen und Gewichte waren folgende:

	I	II	III
Durchmesser .	13,13	13,13	13,13
Dicke	0,9	0,9	0,9
Gewicht . . .	975 g	994 g	991 g

In die cylindrische Seitenfläche jeder Platte war ein Loch gebohrt, in welches besonders dazu verfertigte Thermometer eingesetzt wurden, welche von -10 bis $+50^0$ gingen und in Fünftelgrade getheilt waren. Zwischen dem Behälter und dem ersten Theilstriche lagen ungefähr 10 cm, sodass der Behälter beliebig weit in das Loch hineingebracht werden konnte. Die Platten I und II waren ausserdem durch-

Digitized by Google

bohrt, die Bohrungen konnten mit Kupferpfropfen geschlossen werden. Durch diese Löcher konnte der Zwischenraum zwischen den Platten mit einer Flüssigkeit gefüllt werden, ganz wie in den Versuchen des Hrn. H. F. Weber.[1])

A und B sind Messinggefässe, A wird durch einen Strom kalten Wassers abgekühlt. Durch B wird ein Strom warmen Wassers geleitet. — Nach Verlauf einiger Minuten kommt der ganze Apparat in Wärmegleichgewicht. Nennt man die Temperatur der Platten I, II, III resp. T_1, T_2, T_3, die Leitungsfähigkeit des Körpers, der den obersten Zwischenraum füllt, K_1, die Leitungsfähigkeit des Körpers, der den untersten füllt, K_2, die Entfernungen der Platten e_1 und e_2, ihre Grundfläche S, so ist die Wärmemenge, welche in einer Minute von I nach II fliesst:

$$SK_1\frac{T_1 - T_2}{e_1},$$

die, welche von II nach III fliesst:

$$SK_2\frac{T_2 - T_3}{e_1}.$$

Wenn die äussere Wärmeleitung verschwindend ist, hat man:

$$(1)\qquad K_1\frac{T_1 - T_2}{e_1} = K_2\frac{T_2 - T_3}{e_2}, \qquad \frac{K_1}{K_2} = \frac{e_1}{e_2}\frac{T_2 - T_3}{T_1 - T_2}.$$

Werden schlechte Wärmeleiter untersucht, so wird diese Formel in der Regel benutzt werden können. Die Methode ist so einfach und sicher, dass sie zu technischen Untersuchungen gebraucht werden kann, wo es gilt, die Leitungsfähigkeit verschiedener Sorten Papier, Tuch, Fell u. s. w. zu vergleichen.

Bisweilen wird eine Berichtigung nothwendig, da die Temperatur der Kupferplatten als constant vorausgesetzt ist, was nur richtig ist, wenn die Zwischenräume mit sehr schlechten Leitern erfüllt sind. Ist die Temperatur in der obersten Fläche der obersten Kupferplatte gleich x, in der untersten x', in den zwei anderen y und y', z und z', die Dicke der Kupferplatten e_0 und ihre Leitungsfähigkeit K_0, so hat man:

1) H. F. Weber, Wied. Ann. **10.** p. 103. 1880.

Digitized by Google

$$T_1 = \frac{x+x'}{2}, \qquad T_2 = \frac{y+y'}{2}, \qquad T_3 = \frac{z+z'}{2},$$

$$K_0 \frac{x-x'}{e_0} = K_1 \frac{x'-y}{e_1} = K_0 \frac{y-y'}{e_0} = K_2 \frac{y'-z}{e_2} = K_0 \frac{z-z'}{e_0},$$

also ist: $x - x' = y - y' = z - z' = \delta.$

Obenstehende Gleichung kann deshalb geschrieben werden:

$$K_0 \frac{\delta}{e_0} = K_1 \frac{T_1 - T_2 - \delta}{e_1} = K_2 \frac{T_2 - T_3 - \delta}{e_2}.$$

Mit hinreichender Genauigkeit ist:

$$(2) \qquad \delta = \frac{K_1}{K_0} \frac{e_0}{e_1} (T_1 - T_2), \qquad \frac{K_2}{K_1} = \frac{e_2}{e_1} \frac{T_1 - T_2 - \delta}{T_2 - T_3 - \delta}.$$

Um δ zu bestimmen, muss man zwar das Verhältniss K_1 / K_0 kennen, es genügt aber, wenn dasselbe annähernd gegeben ist.

Ist die Leitungsfähigkeit eine Function von der Temperatur, so genügen diese Formeln nicht vollständig. Unter der Annahme, dass ihr die Form:

$$(3) \qquad K = k(1 + \alpha u)$$

gegeben werden kann, wo k und α Constanten sind und u die Temperatur, kann man leicht ihren Einfluss berechnen. Die Wärmemenge, die durch eine horizontale Ebene im Apparat geht, ist constant, man kann also setzen:

$$-k(1 + \alpha u)\frac{du}{dx} = C,$$

wo dx ein Element einer verticalen Linie ist; daraus folgt:

$$-k(u + \tfrac{1}{2}\alpha u^2) = Cx + C',$$

wo C' eine neue Constante ist. Ist nun für $x = 0$, $u = T_1$, für $x = e$, $u = T_2$, so wird:

$$(4) \qquad C = k\left(1 + \alpha \frac{T_1 + T_2}{2}\right)\frac{T_1 - T_2}{e}.$$

Ist die äussere Wärmeleitungsfähigkeit für die Kupferplatten h, die Oberfläche der cylindrischen Fläche A, die Temperatur der Luft T_0, dann ist die an die Luft in der Minute abgegebene Wärmemenge:

$$hA(T_2 - T_0)$$

und die vollständige Gleichgewichtsbedingung:

Digitized by Google

$$(5)\quad \begin{cases} Sk_1\left(1+\frac{T_1+T_2}{2}\alpha_1\right)\frac{T_1-T_2}{e_1} - Sk_2\left(1+\frac{T_2+T_3}{2}\alpha_2\right)\frac{T_2-T_3}{e_2} = hA(T_2-T \\ \frac{K_1}{K_2} = \frac{e_1}{e_2}\frac{T_2-T_3}{T_1-T_2}\left(1+\frac{Ahe_2}{SK_2}\frac{T_2-T_0}{T_2-T_3}\right), \end{cases}$$

wo K_1 die Leitungsfähigkeit bei der Temperatur $\frac{1}{2}(T_1+T_2)$ und K_2 dieselbe Grösse bei der Temperatur $\frac{1}{2}(T_2+T_3)$ ist. Um den Einfluss der Umgebung zu vermindern, müssen die mittleren Schichten so dünn als möglich gemacht und die mittelste Platte beinahe auf der Temperatur der umgebenden Luft gehalten werden.

Bei diesem Verfahren beabsichtigt man hauptsächlich nur die relative Leitungsfähigkeit zu finden; man erhält aber auch die absolute, wenn man den variablen Zustand hinzuzieht. Betrachtet man eine Schicht von der Dicke dx, von der Wärmeleitungsfähigkeit k, dem specifischen Gewicht c_1, der specifischen Wärme c, ist die Temperatur der einen Grenzfläche u, die der anderen $u + du/dx \,.\, dx$, so sind die in die Schicht eintretenden und austretenden Wärmemengen in der Zeit dt, resp. $-kS\, du/dx \,.\, dt$ und $-kS(du/dx + d^2u/dx^2 \,.\, dx)\, dt$. Die Schicht empfängt also eine Wärmemenge:

$$kS\frac{d^2u}{dx^2}dx\,dt.$$

Steigt die Temperatur in derselben Zeit um du, dann ist dieselbe Wärmemenge gleich $c\varrho\, S\, du\, dx$, und man hat die Gleichung:

$$k\frac{d^2u}{dx^2} = c\varrho\frac{du}{dt}.$$

Sie wird erfüllt durch $u = c$, $u = cx$ und durch:

$$(7)\qquad u = ae^{-\varphi^2 t}\sin(x\lambda\varphi + q); \qquad \lambda = \sqrt{\frac{c\varrho}{k}}.$$

Die Aufgabe kann leicht gelöst werden, wenn die Temperatur der Platten I und III constant angenommen wird. Für die Schicht zwischen I und II kann man setzen:

$$u_1 = T_1 - \frac{T_1-T_2}{e_1}x + \Sigma\, a\, e^{-\varphi^2 t}\sin(x\lambda_1\varphi + q_1).$$

Für die Schicht zwischen II und III:

$$u_2 = T_3 + \frac{T_2-T_3}{e_2}y + \Sigma\, b\, e^{-\varphi^2 t}\sin(x\lambda_2\varphi + q_2),$$

Digitized by Google

wo x positiv abwärts, y positiv aufwärts gerechnet wird. Unter obiger Annahme wird:

$$q_1 = q_2 = 0.$$

Ausserdem muss u_1 für $x = e_1$ gleich u_2 für $y = e_2$ sein, deshalb: $a \sin e_1 \lambda_1 \varphi = b \sin e_2 \lambda_2 \varphi$.

Ist die Temperatur der mittleren Kupferplatte θ, ihre Dicke e_0, ihr spec. Gewicht und ihre spec. Wärme ϱ und c, so empfängt sie eine Wärmemenge:

$$-k_1 S \frac{du_1}{dx} dt - k_2 S \frac{du_2}{dy} dt,$$

wo $x = e_1$ und $y = e_2$ zu setzen ist, von welcher ein Theil $c \varrho e_0 S d\theta$ die Platte erwärmt, ein anderer $hA(\theta - T_0) dt$ an die Luft abgegeben wird, und man hat:

$$-k_1 S \frac{du_1}{dx} - k_2 S \frac{du_2}{dy} = c \varrho e_0 S \frac{d\theta}{dt} + hA(\theta - T_0).$$

Nun ist zugleich:

$$\theta = T_2 + \Sigma a e^{-\varphi^2 t} \sin e_1 \lambda_1 \varphi,$$

Hieraus ergibt sich:

$$k_1 \lambda_1 \cos e_1 \lambda_1 \varphi \sin e_2 \lambda_2 \varphi + k_2 \lambda_2 \sin e_1 \lambda_1 \varphi \cos e_2 \lambda_2 \varphi$$
$$= \left(c \varrho e_0 - \frac{Ah}{S \varphi^2}\right) \varphi \sin e_1 \lambda_1 \varphi \sin e_2 \lambda_2 \varphi.$$

Wird $e_1 = e_2$ angenommen und werden die beiden Zwischenräume mit demselben Körper gefüllt, so reducirt sich die Gleichung auf:

$$e_1 \lambda_1 \varphi \operatorname{tg} e_1 \lambda_1 \varphi = 2 \frac{c_1 \varrho_1 e_1}{c \varrho e_0} \frac{1}{1 - \frac{Ah}{S k_1} \frac{c_1 \varrho_1 e_1^2}{c \varrho e_0} \left(\frac{1}{e_1 \lambda_1 \varphi}\right)^2}.$$

Bestimmt man jetzt φ durch Beobachtung von θ und setzt den gefundenen Werth in obige Gleichung ein, so kann man λ und dadurch k finden, wie es schon Weber gethan hat.

2. Wärmeleitung der Luft.

Auf die beschriebene Weise kann man zwar die Wärmeleitung der Luft untersuchen und namentlich das Leitungsvermögen verschiedener Luftarten vergleichen. Da aber darüber schon viele Bestimmungen vorliegen, so werde ich hier nur einige Versuche über die Abhängigkeit des Wärmeleitungsvermögens von der Temperatur mittheilen.

Digitized by Google

Bei diesen Versuchen wurden beide Zwischenräume gleich dick gemacht.

Tabelle I.

Beide Zwischenräume mit Luft gefüllt. $e_1 = e_2 = 0{,}0214$ cm.

	a. $T_0 = 10{,}6°$			b. $T_0 = 12{,}0°$			c. $T_0 = 13{,}0°$		
	T_1	T_2	T_3	T_1	T_2	T_3	T_1	T_2	T_3
1 m	19,8°	13,0°	6,4°	33,6°	20,5°	7,3°	48,4°	28,75°	8,35°
3	19,55	13,0	6,4	33,5	20,5	7,3	48,8	28,7	8,4
5	19,4	12,9	6,4	33,9	20,6	7,3	48,8	28,8	8,35
7	19,4	12,8	6,3	33,75	20,6	7,3	48,8	28,8	8,4
9	19,6	12,8	6,2	33,9	20,6	7,3	48,45	28,8	8,4
11	19,6	12,85	6,15	33,7	20,65	7,2	48,9	28,75	8,4
13	19,4	12,8	6,15	33,8	20,6	7,2	48,6	28,8	8,4
Mittel	19,54	12,88	6,29	33,73	20,58	7,27	48,68	28,77	8,39

Tabelle II.

Beide Zwischenräume mit Luft gefüllt. $e_1 = e_2 = 0{,}0754$ cm.

	$T_0 = 11{,}8°$			$T_0 = 13{,}9°$		
	T_1	T_2	T_3	T_1	T_2	T_3
0 m	25,8°	15,6°	5,4°	47,6°	26,6°	5,25°
3	25,8	15,6	5,4	48,0	26,6	5,2
6	26,15	15,65	5,45	47,6	26,6	5,2
9	26,0	15,7	5,5	47,6	26,6	5,2
12	25,8	15,75	5,5	47,8	26,6	5,2
15	25,6	15,65	5,4	47,6	26,6	5,2
18	—	—	—	47,6	26,6	5,2
Mittel	25,86	15,66	5,44	47,69	26,60	5,21

Wäre das Wärmeleitungsvermögen von der Temperatur unabhängig, so müssten $T_1 - T_2$ und $T_2 - T_3$ gleich sein; dass dies aber nicht der Fall ist, zeigt die folgende Zusammenstellung der Resultate.

Tabelle III.

	T_0	T_2	$T_1 - T_2$	$T_2 - T_3$	s	δ	δ'
I a	10,6°	12,9°	6,66°	6,59°	6,6°	+0,07°	−0,05°
I b	12,0	20,6	13,15	13,31	13,2	−0,16	−0,19
I c	13,0	28,8	19,91	20,38	20,1	−0,47	−0,46
II a	11,8	15,7	10,20	10,22	10,2	−0,02	−0,04
II b	13,9	26,6	21,09	21,39	21,2	−0,30	−0,30

Dass $(T_1 - T_2) - (T_2 - T_3) = \delta$ mit wachsender Temperatur abnimmt, beweist, dass das Leitungsvermögen mit der

Digitized by Google

Temperatur zunimmt. Setzen wir nämlich in (5) $K_1 = K_2 = K$, $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$ und $\frac{1}{2}(T_1 - T_2) + \frac{1}{2}(T_2 - T_3) = s$, so nimmt sie die Form an:

$$\delta + \alpha(s^2 + \delta T_2) = \frac{hAe_1}{kS}(T_2 - T_0).$$

Weil die rechte Seite der Gleichung positiv ist, muss, wenn wie hier δ negativ ist, α positiv sein. Durch diese Formel lassen sich die Versuche berechnen, wenn man:

$$\alpha = 0{,}001504, \qquad \frac{hA}{ks} = 0{,}3931, \qquad \frac{h}{k} = 1{,}43.$$

setzt. Es sind unter δ' die Werthe von δ angegeben, die man mit diesen Coëfficienten erhält; die Uebereinstimmung ist, wie man sieht, sehr befriedigend. Der hier gefundene Werth von α ist bedeutend kleiner als der von Winkelmann[1]) gegebene; und die Sache bedarf wohl einer näheren Untersuchung, besonders mit Rücksicht auf die Wärme, die durch Strahlung von der einen zur anderen Platte geht.

III. Wärmeleitung der Flüssigkeiten.

Um die Anwendbarkeit der Methode auf Flüssigkeiten zu prüfen, habe ich das Verhältniss des Wärmeleitungsvermögens der Luft zu denen einiger Flüssigkeiten zu bestimmen gesucht. Der obere Zwischenraum war mit Luft, der untere mit der Flüssigkeit gefüllt. Es war $e_1 = 0{,}0214$ cm, $e_2 = 0{,}1909$ cm.

Tabelle III.

	a. Luft und Wasser $T_0 = 13{,}4°$			b. Luft und Wasser $T_0 = 13{,}9°$			c. Luft und Weingeist $T_0 = 14{,}2°$			d. Luft und Glycerin $T_0 = 16{,}4°$		
	T_1	T_2	T_3	T_1	T_2	T_3	T_1	T_2	T_3	T_1	T_2	T_3
0 m	28,6°	14,8°	8,7°	45,7°	20,8°	10,4°	30,2°	19,6°	7,8°	31,2°	16,8°	6,6°
2	29,4	14,65	8,5	45,8	21,0	10,55	29,8	19,6	7,75	31,1	16,8	6,6
4	30,0	14,8	8,4	45,95	21,15	10,6	30,0	19,6	7,6	31,0	16,7	6,4
6	29,8	14,8	8,45	46,0	21,2	10,55	30,4	19,65	7,6	31,35	16,65	6,35
8	30,5	14,9	8,5	46,05	21,2	10,4	30,2	19,7	7,6	31,3	16,65	6,4
10	30,2	15,0	8,5	46,0	21,15	10,4	—	—	—	31,2	16,65	6,4
12	20,2	14,9	8,5	46,0	21,1	10,4	—	—	—	31,15	16,6	6,4
Mittel	29,81	14,84	8,51	45,93	21,09	10,47	30,12	19,63	7,67	31,20	16,69	6,45

1) Winkelmann, Pogg. Ann. **157.** p. 514. u. **159.** p. 177. 1876.

Digitized by Google

	e. Luft und Glycerin $T_0 = 16{,}4°$			f. Luft und Olivenöl $T_0 = 17{,}8°$			g. Luft und Olivenöl $T_0 = 18{,}2°$			h. Luft und Citronenöl $T_0 = 19{,}0°$		
	T_1	T_2	T_3	T_1	T_2	T_3	T_1	T_2	T_3	T_1	T_2	T_3
0m	46,4°	23,6°	7,4°	32,8°	21,3°	6,4°	48,4°	30,6°	6,75°	31,75°	20,5°	5,65°
2	45,9	23,55	7,4	32,6	21,3	6,3	48,5	30,65	6,75	31,6	20,6	5,6
4	46,0	23,5	7,35	32,2	21,2	6,2	48,3	30,6	6,75	31,7	20,65	5,6
6	46,2	23,45	7,35	32,4	21,1	6,2	48,5	30,6	6,75	31,85	20,8	5,6
8	46,1	23,5	7,35	32,8	21,2	6,15	48,4	30,65	6,75	31,45	20,75	5,6
10	46,2	23,6	7,4	32,6	21,2	6,1	48,7	30,7	6,75	31,65	20,75	5,6
12	46,4	23,6	7,4	32,8	21,2	6,1	—	—	—	—	—	—
Mittel	46,17	23,54	7,38	32,60	21,21	6,21	48,47	30,63	6,75	31,67	20,67	5,61

Die Resultate sind in Tabelle V zusammengestellt.

Tabelle V.[1])

	$\frac{1}{2}(T_1 + T_2)$	$T_1 - T_2$	$\frac{1}{2}(T_2 + T_3)$	$T_2 - T_3$	$T_2 - T_0$	K
a. Luft u. Wasser . .	22,32	14,97	11,67	6,33	1,4	21,09
b. „ „ Wasser . .	33,51	24,84	15,78	10,62	7,2	20,87
c. „ „ Weingeist	24,88	10,49	13,65	11,96	5,4	7,82
d. „ „ Glycerin .	23,94	14,52	11,57	10,24	0,3	12,64
e. „ „ Glycerin .	34,85	22,63	15,46	16,16	7,1	12,49
f. „ „ Olivenöl . .	26,90	11,39	13,71	15,00	3,4	6,77
g. „ „ Olivenöl . .	39,55	17,84	18,69	23,88	12,4	6,66
h. „ „ Citronenöl	26,17	11,00	13,14	15,06	1,7	6,52

Es ist hier zugleich unter K das Leitungsvermögen der Flüssigkeit in Bezug auf Luft angegeben. Man sieht, dass das Leitungsvermögen mit der Temperatur abnimmt; der Grund ist, dass das Leitungsvermögen der Luft mit der Temperatur zunimmt.

Als eine Probe der Richtigkeit der oben gefundenen Grössen habe die in Tabelle VI angegebenen Versuche angestellt.

1) In der Berechnung von K ist auf die Verdampfung von Weingeist und Citronenöl Rücksicht genommen.

Digitized by Google

Tabelle VI.

Olivenöl. — Glycerin. $e_1 = 0{,}1945$ cm, $e_2 = 0{,}1937$ cm.

	$T_0 = 17{,}0°$			$T_0 = 16{,}8°$.		
	T_1	T_2	T_3	T_1	T_2	T_3
0 m	35,35°	16,7°	6,4°	49,2°	21,45°	6,8°
2	35,0	16,6	6,3	49,2	21,55	6,8
4	35,2	16,45	6,2	49,2	21,6	6,8
6	35,45	16,45	6,2	49,2	21,6	6,8
8	35,2	16,4	6,2	49,0	21,6	6,8
10	35,3	16,4	6,2	48,8	21,55	6,75
12	35,65	16,45	6,2	49,0	21,5	6,8
Mittel	35,31	16,49	6,24	49,09	21,55	6,79

Hieraus erhält man:

$T_1 - T_2$	18,82°	27,54,
$T_2 - T_1$	10,25	14,76.

Das Verhältniss zwischen dem Leitungsvermögen des Glycerins und dem des Olivenöls wird also resp. gleich 1,83 und 1,86, während die Tabelle V das Verhältniss gleich 1,87 ergibt.

Tabelle VI.

	K	K'	$\frac{K}{K'}$
Wasser	21,09	0,0745	283
Weingeist	7,82	0,0292	268
Glycerin	12,64	0,0402	314
Olivenöl	6,77	0,0235	288
Citronenöl	6,77	0,0210	310

In obenstehender Tabelle findet sich unter K das von mir gefundene relative Leitungsvermögen, unter K' das von Weber gefundene absolute Leitungsvermögen. Die Uebereinstimmung ist so gross, wie man sie nur erwarten kann, wenn man bedenkt, dass nur das Wasser in beiden Versuchsreihen ganz dasselbe ist. Die Versuche sind für die Temperatur nicht corrigirt worden, ich werde das nachholen und die Resultate mittheilen, wenn ich das Leitungsvermögen der Luft bei verschiedenen Temperaturen genauer bestimmt habe.

Digitized by Google

IV. Wärmeleitung fester Körper.

Ich habe mehrere feste Körper auf dieselbe Weise auf ihr Leitungsvermögen untersucht. Der obere Zwischenraum war immer mit Luft gefüllt. In den mittleren Zwischenraum wurde der zu untersuchende Körper gebracht. Von der grössten Bedeutung war es hierbei, dass sich kein schädlicher Raum zwischen den Kupferplatten und dem Körper befand. Eigentlich hatte man hierzu Quecksilber dazwischen zu bringen, ich habe mich aber begnügt, Wasser oder Glycerin zu verwenden. Es sei die Dicke der Flüssigkeitsschicht gleich ε, ihr Leitungsvermögen gleich γk (das der Luft gleich k gesetzt), das Leitungsvermögen des zu untersuchenden Körpers gleich xk, dann wird:

$$Sk\frac{T_1-T_2}{e}\left(1+\alpha\frac{T_1+T_2}{2}\right)-hA(T_2-T_0)=Sk)\frac{T_2-T_0}{\frac{e_2}{x}+\frac{\varepsilon}{\gamma}},$$

oder wenn man:

$$\frac{e_2}{y}=\frac{e_2}{x}+\frac{\varepsilon}{\gamma}$$

setzt:

$$y=\frac{e_2}{e_1}\frac{T_1-T_2}{T_2-T_3}\left(1+\alpha\frac{T_1+T_2}{2}-e_1\frac{hA}{kS}\frac{T_2-T_0}{T_1-T_2}\right).$$

Es sei hier gleich bemerkt, dass das letzte Glied von gar keinem Einfluss ist wegen der Kleinheit des Factors:

$$e_1\frac{hA}{kS}.$$

Ich mache gewöhnlich zwei Versuche. Bei dem einen wird die zu untersuchende Platte trocken eingelegt, bei dem anderen ist die Platte auf beiden Seiten benetzt. Man findet somit zwei Werthe y_1 und y_2 von y, und es ist:

$$x=\frac{\gamma_1-\gamma_2}{\frac{\gamma_1}{y_1}-\frac{\gamma_2}{y_2}},\qquad \varepsilon=e_2\frac{\frac{1}{y_1}-\frac{1}{y_2}}{\frac{1}{\gamma_1}-\frac{1}{\gamma_2}},$$

wo γ_1 und γ_2 das relative Leitungsvermögen der den „schädlichen Raum“ ausfüllenden Flüssigkeit sind.

So ergab sich an einer Spiegelglasplatte:

Digitized by Google

Tabelle VII.

Luft und Spiegelglasplatte (trocken). $e_1 = 0{,}0212$ cm. $e_2 = 0{,}277$ cm.

	$T_0 = 12{,}0°$			$T_0 = 12{,}5°$		
	T_1	T_2	T_3	T_1	T_2	T_3
0 m	30,9°	14,5°	5,7°	49,7°	22,4°	7,8°
2	31,1	14,3	5,8	49,6	22,75	8,2
4	31,0	14,35	5,8	49,6	22,5	7,5
6	30,95	14,4	5,8	49,6	22,4	7,5
8	30,7	14,35	5,8	—	—	—
Mittel	30,93	14,34	5,78	49,62	22,51	7,76

Tabelle VIII.

Luft und Spiegelglasplatte (mit Wasser benetzt).
$e_1 = 0{,}0212$ cm. $e_2 = 0{,}277$ cm.

	$T_0 = 19{,}0°$			$T_0 = 18{,}8°$		
	T_1	T_2	T_3	T_1	T_2	T_3
0 m	31,4°	12,45°	5,7°	45,8°	16,9°	6,3°
2	30,8	12,4	5,7	45,8	16,9	6,3
4	31,5	12,4	5,7	45,6	16,9	6,3
6	31,0	12,4	5,6	45,6	16,8	6,25
8	—	—	—	45,5	16,85	6,2
Mittel	31,17	12,41	5,68	45,66	16,87	6,27

Aus der Tabelle VII findet man resp. $y_1 = 26{,}1$ und $y_1 = 25{,}3$, aus der Tabelle VIII, $y_2 = 37{,}6$ und $y_2 = 37{,}2$. Setzen wir nun $y_1 = 25{,}7$, $y_2 = 37{,}4$, so erhalten wir:

$$x = 38{,}3.$$

Durch ähnliche Versuche habe ich das Leitungsvermögen des Marmors gleich 120 gefunden.

Die hier beschriebene Methode lässt sich auch nach anderen Richtungen hin anwenden, z. B. zur Messung electrischer Widerstände, wenn man statt der Temperatur das Potential misst. Man könnte vielleicht dem Apparate den Namen Leitungssäule geben, und wenn es sich um schnelle Messung mehrerer Widerstände handelt, könnte man sehr wohl mehrere Schichten übereinander legen.

Kopenhagen, März 1881.

Digitized by Google

IV. *Ueber die Dampfspannungen der Flüssigkeitsgemische; von D. Konowalow.*

(1. Abhandlung.)

Nach dem Dalton'schen Gesetz findet man bekanntlich den Druck eines Gemisches aus gegenseitig indifferenten und von der Condensation weit entfernten Gasen, indem man für jedes einzelne den Druck so berechnet, als wenn es den Raum allein erfüllte, und diese „Partialdrucke" addirt. Ebenso verhalten sich nach den Versuchen von Magnus[1]) und Regnault[2]) die gesättigten Dämpfe solcher Flüssigkeiten, die gar nicht ineinander löslich sind: die Spannkraft des Gemenges ist gleich der Summe der Spannkräfte der Componenten. Lösen sich dagegen die Flüssigkeiten ineinander, so tritt (ebenfalls nach Versuchen von Magnus und Regnault) immer ein Verlust an Spannkraft ein, und es wird gewöhnlich angenommen, dass die Spannkraft bei Gemischen dieser Art einen mittleren Werth zwischen denen der beiden einzelnen Flüssigkeiten hat.[3])

Indessen kennt man seit längerer Zeit Ausnahmen von dieser Regel.

So ist z. B. bei Gemischen von Ameisensäure und Wasser die Spannkraft kleiner als die des Wassers und der Ameisensäure für sich. — Roscoe hat gezeigt, dass eine Mischung von 77,5 % Ameisensäure und 22,5 % Wasser bei 760 mm Druck constant bei 107° siedet, während der Siedepunkt der Ameisensäure bei 101,1° lag.

Die Annahme, dass es sich hier um ein nach bestimmten Verhältnissen zusammengesetztes Hydrat handelt, widerlegt er dadurch, dass bei einem anderen Druck eine andere Mischung als die angegebene constant siedet.

Jedenfalls wird das Verhalten der Stoffe in Dampfform in einem gewissen Zusammenhange zu demjenigen im flüssigen Zustande stehen. In diesem letzteren aber ist die vollstän-

1) Magnus, Pogg. Ann. **38.** p. 481. 1836.

2) Regnault, Compt. rend. **39.** p. 301, 345 u. 397. 1854; Pogg. Ann. **93.** p. 537. 1854.

3) Wüllner, Experimentalphysik. **3.** p. 567.

Digitized by Google

dige Unlöslichkeit nur ein Grenzfall; theilweise ineinander lösliche Flüssigkeiten bilden Zwischenstufen, und selbst unter den in allen Verhältnissen mischbaren Flüssigkeiten kann man diejenigen Fälle, wo die Trennung der Flüssigkeiten sehr leicht geschieht, von denjenigen unterscheiden, wo dieselbe ausserordentlich schwer ist.

Man kann erwarten, dass dementsprechend auch in Dampfform die Grösse der Wechselwirkung variirt, und es liegt nahe, den Zusammenhang zwischen den Wirkungen in beiden Zuständen, dem flüssigen und dem dampfförmigen zu suchen. Zu diesem Zwecke eignen sich am besten die homologen Reihen. Die allmähliche Aenderung der Eigenschaften beim Uebergange von den ersten Gliedern der Reihe zu den mehr und mehr zusammengesetzten lässt die Erscheinungen leichter verfolgen und vergleichen. Ich habe daher unternommen, die Gemische dieser Körper mit einer bestimmten Flüssigkeit zu untersuchen. Die ausgewählten Reihen sind: die Alkoholreihe $C_nH_{2n+2}O$, und die Säurereihe $C_nH_{2n}O_2$. Als gemeinsame zweite Flüssigkeit wurde bei beiden Gruppen Wasser benutzt. Die ersten Glieder der beiden Reihen mischen sich in allen Verhältnissen mit Wasser. Vom vierten Glied an bei den Alkoholen, vom fünften bei den Säuren bilden sich beim Zusammenmischen schon zwei Schichten, deren Zusammensetzung sich desto mehr der der reinen Flüssigkeiten nähert, je zusammengesetzter das Glied ist.

Die Untersuchung erstreckte sich auf die vier ersten Glieder der beiden Reihen. Es wurden für jede Flüssigkeit eine Anzahl Mischungen nach der Wage hergestellt und ihre Spannkräfte bei möglichst identischen Temperaturen gemessen. Die erhaltenen Resultate wurden sodann graphisch dargestellt, indem die Procentgehalte als Abscissen und die Spannkräfte als Ordinaten aufgetragen wurden. Die letzteren mussten zuerst durch graphische Interpolation auf die genau gleichen Temperaturen entsprechenden Grössen reducirt werden.

Die Methode.

Die Spannkraft der gesättigten Dämpfe ist bisher nach zwei verschiedenen Methoden untersucht worden. Die eine

Digitized by Google

besteht darin, die Siedetemperatur einer Flüssigkeit zu bestimmen, die sich unter einem gemessenen äusseren Drucke befindet. Bei der anderen verbreiten sich die Dämpfe in einem abgeschlossenen Raume, der kein fremdes Gas enthält, und man bestimmt den von ihnen hervorgebrachten Druck bei einer gemessenen Temperatur.

Für die vorliegende Aufgabe war nur die zweite Methode brauchbar, da nur diese gestattet, den Dampfraum beliebig klein zu machen, bei der Entwickelung von grossen Dampfmassen aber sich die Zusammensetzung der zurückbleibenden Flüssigkeit im allgemeinen ändert. Es wurde daher im wesentlichen die Versuchsanordnung von Magnus[1]) gewählt. Doch waren in Einzelheiten einige Abänderungen nothwendig, da aus dem soeben erwähnten Grunde das Auskochen der Flüssigkeiten vermieden werden musste. So ergab sich der im Folgenden beschriebene Apparat (s. Fig.).

Zur Aufnahme der Flüssigkeit diente der geschlossene Schenkel a einer U-förmigen Röhre von 15 mm lichtem Durchmesser, dessen offener und längerer Schenkel b in den Hahn β endigte. An das untere Ende von a setzte sich eine enge Röhre c an, die ebenfalls durch einen Hahn γ geschlossen werden konnte. Auf die Röhren a und b war eine Millimetertheilung geätzt. In diesen Apparat wurde zunächst so viel Quecksilber gegossen, wie zur Ausfüllung der Röhren a und c und eines kleinen Theils von b nöthig war. Dann wurde c mit einem Trockenapparat und b mit einer Quecksilberluftpumpe verbunden. Sobald die letztere in Thätigkeit gesetzt wird, streicht trockene Luft durch die ganze Quecksilbermasse, die hierbei in der Röhre b steht, und indem man den Apparat gleichzeitig mit einer Bunsen'schen Flamme erwärmt, entfernt man in kurzer Zeit die letzten Spuren von Feuchtigkeit. Sodann bewirkt man durch Neigen des Apparates, dass sich a vollständig mit dem noch

1) Magnus, Pogg. Ann. **61.** p. 225. 1844.

Digitized by Google

warmen Quecksilber füllt. Nunmehr wird die zu untersuchende Flüssigkeit in *c* mittelst eines feinen Trichters eingebracht (der Hahnkörper γ wird so lange entfernt) und *b* und *c* mit der Quecksilberluftpumpe verbunden. Man öffnet den Hahn γ und lässt die Flüssigkeit bis nahe an den Hahn steigen. Dann wird γ geschlossen und β geöffnet. Die Flüssigkeit sinkt, und über ihr bildet sich ein luftverdünnter Raum, der sich schnell mit der in der Flüssigkeit gelösten Luft füllt. Durch leichtes Erwärmen kann man den Vorgang beschleunigen. Nur in wenigen Fällen war es nöthig, diese Operation zu wiederholen, meistens war die Flüssigkeit bereits nach dem ersten mal so luftfrei, dass durch ihre Adhäsion an dem Glas eine Quecksilbersäule von ca. 100 mm getragen wurde. Freilich trennt sich hierbei gleichzeitig ein Theil der zu untersuchenden Mischung in Dampfform von der Flüssigkeit; die Menge desselben ist jedoch so gering, dass die Zusammensetzung des Gemisches dadurch nicht merklich geändert wird. Endlich erwärmt man leicht den über der Flüssigkeit befindlichen Raum so lange, bis durch den Druck der Gase die gewünschte Menge der Versuchssubstanz nach *a* hinübergetrieben ist. Der Rest wird aus *C* herausgesaugt und der Hahn γ wiederum geschlossen. Der Apparat ist nunmehr für den Versuch vorbereitet. Er wird in verticaler Stellung fixirt, *b* mittelst einer T-Röhre einerseits mit der Luftpumpe, andererseits mit einem offenen Manometer verbunden. Der eine Schenkel des letzteren liess sich vor einer verticalen Spiegelscala verschieben, welche mit dem Kathetometer controlirt war. Alle Verbindungen waren ausschliesslich aus Glas gefertigt, indem entweder die Glasröhren aneinander geschmolzen oder mit Siegellack ineinander gekittet waren. Die nöthige Beweglichkeit war den einzelnen Theilen durch eingeschaltete Glasfedern gewährt.

Das Röhrensystem *a*, *b* und *c*, das auf eine constante und messbare Temperatur gebracht werden sollte, tauchte etwa zur halben Länge in ein mit Wasser gefülltes Becherglas von 4,5 l Inhalt, das auf einem Sandbade stand und oben durch einen Holzdeckel geschlossen war. Dieser hatte Oeffnungen für die Röhren *b* und *c*, für zwei Thermometer

Digitized by Google

und für den Stab eines aus Glasröhren schlangenförmig gebogenen, leichten Rührers. Letzterer, durch einen electromagnetischen Motor getrieben, machte 50 bis 60 doppelte Gänge in der Minute. — Von den Thermometern hing eines, dessen Angaben als dieTemperaturen der untersuchten Flüssigkeit angenommen wurden, unmittelbar neben *a*, das andere, durch welches die Gleichförmigkeit der Temperatur des Bades controlirt wurde, nahe der Wand des Becherglases. Beide, von Baudin gefertigt, waren in Halbgrade von ca. 1 mm Länge getheilt. Caliber und feste Punkte wurden controlirt. Die bei den benutzten Temperaturen unbedeutenden Correctionen auf das Luftthermometer (im Maximum 0,3°) wurden gemäss den Angaben von Kohlrausch[1]) vorgenommen. Ein drittes Thermometer, dessen Kugel sich oberhalb des Becherglases befand, diente zur Correction für den herausragenden Faden der beiden ersten.

Becherglas, Sandbad und Brenner waren nochmals mit einer Papphülle umgeben, in welcher sich an zwei gegenüberliegenden Stellen durch Glasplatten geschlossene Oeffnungen befanden. Man erwärmte das Bad auf eine Temperatur, die nur wenige Grad unterhalb der gewünschten lag, und drehte dann, falls dieselbe kleiner als etwa 50° war, den Brenner vollständig ab, während man anderenfalls eine kleine Flamme brennen liess. Die Temperatur stieg dann mit abnehmender Geschwindigkeit weiter und gelangte nach einigen Minuten zu einem Maximum, auf welchem sie sich während einer für die Beobachtung ausreichenden Zeit constant erhielt.

Der gesuchte Druck berechnet sich, wie bei Magnus, aus dem Barometerstand, der Höhendifferenz der Quecksilberoberflächen in den beiden Schenkeln des Manometers und derjenigen in den Röhren *a* und *b*. Die letztere war mit Hülfe der Luftpumpe und des Manometers stets auf höchstens 3 bis 5 mm herabgedrückt. Sie wurde, um die störenden Brechungen in den umgebenden Glashüllen zu vermeiden, direct auf der aufgeätzten Theilung mit einem Fernrohr abgelesen. Die Lage beider Theilungen gegeneinander aber

1) F. Kohlrausch, Leitfaden der prakt. Physik. 3. Aufl. p. 64.

Digitized by Google

wurde, ehe der Apparat mit Becherglas und Hülle umgeben war, mit dem Kathetometer bestimmt. Man vermeidet dadurch den Fehler, den bei nicht genau verticaler Stellung des Apparates der horizontale Abstand beider Röhren hervorruft. Selbstverständlich geschah die Ablesung nur dann, wenn das Quecksilber einen unveränderlichen Stand einhielt. Bei höheren Temperaturen gibt dies eine empfindlichere Probe auf die Constanz der Temperatur, als sie die Beobachtung des Thermometers gewährt.

Zur Prüfung des Apparates wurden zunächst Versuche mit destillirtem Wasser angestellt. In der folgenden Tabelle stelle ich unter S die erhaltenen Zahlen für die Spannkräfte mit denjenigen zusammen, die sich für dieselben Temperaturen T aus Magnus' Interpolationsformel ergeben.

	S				S		
	nach	nach	Differ.		nach	nach	Differ.
T	Konowal.	Magnus	$M-K$	T	Konowal.	Magnus	$M-K$
16,5°	13,7	13,9	+0,2	70,7°	239,8	239,6	−0,2
26,4	25,4	25,6	+0,2	80,45	359,4	360,6	+1,2
40,4	56,5	56,2	−0,3	90,0	523,4	524,8	+1,4
50,25	92,9	93,4	+0,5	91,25	549,95	550,4	+0,5
59,2	142,8	143,2	+0,4				

Zur Vergleichung mögen hier noch für einige Temperaturen die Differenzen δ zwischen Werthen aus derselben Formel und den von Magnus selbst direct beobachteten Zahlen folgen:

T =	16,82°	23,85°	44,9°	52,12°	58,66°	78,33°	91,34°
δ =	+0,72	−0,22	−0,14	+0,72	+0,59	+0,45	−0,83

Man sieht, dass die von mir benutzte Methode gut ist.

Versuche.

A. Alkohol-Wasser-Mischungen.

1) Methylalkohol. 400 g käuflicher Methyalkohol wurden in Oxalsäureester verwandelt, der letztere durch Kochen mit Kalilauge verseift, und der Alkohol abdestillirt. Der durch Potasche aus der wässerigen Lösung abgeschiedene Alkohol wurde zunächst mit frisch geglühter Potasche getrocknet und dann über frisch gebranntem Kalk zweimal destillirt.

Digitized by Google

Diese, wie auch alle später zu erwähnenden fractionirten Destillationen wurden mit einem von Alvergniat verfertigten Apparate mit fünf Kugeln und Platindrahtnetzen ausgeführt. Die Spannungen des reinen Alkohols ergaben sich wie folgt:

T =	15,0°	29,3°	43,0°	43,15°	53,9°	65,4°
S =	72,4	153,4	292,4	295,0	470,3	756,6

T bedeutet, wid auch stets im Folgenden, die Temperatur; S die Spannung in Millimetern Quecksilber von 0° C. Auf Grund dieser Zahlen ist die Curve A gezeichnet.

Mischungen mit Wasser. Die angegebenen Procentgehalte bezeichnen (wie stets im Folgenden) Gewichtsverhältnisse, die direct durch Wägung gefunden waren.

Wasser −75,46% Alkoh. −24,54%		Wasser −50,74% Alkoh. −49,26%		Wasser −36,6% Alkoh. −63,6%		Wasser −27,7% Alkoh. −72,3%	
T	S	T	S	T	S	T	S
17,25°	30,15	17,0°	44,5	12.55°	39,8	18,65°	63,7
29,9	62,6	29,9	90,6	29,75	104,2	29,25	112,8
43,2	126,2	43,3	177,3	43,7	206,2	43,2	224,6
53,6	207,25	53,5	284,0	54,0	330,2	53,5	357,8
64,9	345,7	65,5	479,9	65,7	543,45	65,5	591,7
84,25	750,8	76,7	747,6			71,15	747,7

Hiernach sind auf Taf. II die Curven für die mittleren Temperaturen 18,0°, 29,5°, 43,2°, 53,5° und 65,2° construirt. Abscissen sind die in der Mischung enthaltenen Procente Alkohol, Ordinaten die Spannkräfte.

2) Aethylalkohol. Käuflicher absoluter Alkohol wurde über Kalk destillirt und der mittlere Theil des Destillats zur Untersuchung benutzt. In der folgenden Tabelle sind meine für den reinen Alkohol gefundenen Zahlen mit denen zusammengestellt, die sich aus Regnault's Beobachtungen nach Zeuner's Interpolationsformel berechnen.

T	S	
	Konowalow	Regnault
18,7°	41,3	41,1
35,5	106,3	105,9
49,5	215,3	214,7
65,4	443,8	444,0
78,55	766,5	766,1

Für die Mischungen mit Wasser ergab sich (vgl. Taf. II).

Digitized by Google

Alkoh. $-85{,}7\%$ Wasser $-14{,}3\%$		Alkoh. $-68{,}12\%$ Wasser $-31{,}98\%$		Alkoh. $-50{,}4\%$ Wasser $-49{,}6\%$		Alkoh. $-33{,}13\%$ Wasser $-66{,}87\%$	
T	*S*	*T*	*S*	*T*	*S*	*T*	*S*
17,4	35,9	18,1	34,2	15,3	27,4	21,15	85,1
40,7	133,3	40,45	123,0	15,5	27,7	40,9	107,1
60,45	346,35	60,65	327,8	40,6	117,5	60,45	281,6
70,2	532,5	70,35	509,7	60,05	301,4	70,4	436,7
79,65	782,9	80,5	768,7	59,65	295,7	80,25	654,0
79,95	789,5	—	—	70,3	473,4	—	—
—	—	—	—	70,15	470,7	—	—
—	—	—	—	80,5	720,0	—	—
—	—	—	—	80,55	720,9	—	—

Der reine Alkohol, sowie eine Reihe von Mischungen, unter denen sich auch diejenige zu gleichen Theilen befindet, sind bereits von Wüllner untersucht worden. Seine Resultate weichen jedoch von den meinigen und ebenso für den reinen Alkohol von denen von Regnault zum Theil nicht unerheblich ab.

3. Propylalkohol. 300 g käuflicher Propylalkohol (von Kahlbaum) wurden mit frisch gebranntem Kalk getrocknet und fractionirt. Für die Versuche wurde der bei 97° (Barometerstand, $B_0 = 749{,}2$) constant siedende Theil (50 g) benutzt. Es ergab sich (vgl. die Curve C):

$T =$ 11,5°	16,8°	21,8°	28,35°	30,6°	33,75°	39,1°	49,2°	52,35°
$S =$ 8,1	10,0	17,2	24,7	29,5	35,7	48,3	85,3	101,0
$T =$ 59,4°	59,9°	70,4°	74,9°	80,5°	81,75°	81,9°	89,6°	98,6°
$S =$ 143,25	146,9	245,8	304,2	384,1	405,2	406,4	561,7	794,9

Ebenso für ein anderes Präparat, das in derselben Weise behandelt wurde:

$T =$ 16,5°	52,4°	59,9°	70,5°	82,1°
$S =$ 10,9	101,1	148,5	247,7	411,4

Die Zahlen beider Reihen stimmen gut überein; gleichwohl können sie nicht als die vollkommen genauen Werthe für reinen Propylalkohol gelten, da bei der Darstellung des Präparates die Möglichkeit kleiner Verunreinigungen nicht ausgeschlossen ist und beide Proben aus derselben Quelle bezogen waren. Für die Mischungen mit Wasser erhielt ich (s. Taf. II).

Digitized by Google

Wasser — 93,8% Alkoh. — 6,2%		Wasser — 78,2% Alkoh. — 21,8%		Wasser — 64,1% Alkoh. — 35,9%		Wasser — 47,2% Alkoh. — 52,8%		Wasser — 37,76% Alkoh. — 62,27%		Wasser — 11,2% Alkoh. — 88,8%	
T	S	T	S	T	S	T	S	T	S	T	S
17,65	20,8	16,25	19,0	16,25	19,2	19,65	24,5	19,4	25,1	19,4	19,4
40,3	79,4	32,6	51,2	33,0	54,6	32,35	52,9	33,0	56,8	32,55	42,7
51,0	138,7	42,9	91,2	42,35	91,8	40,15	82,6	42,7	94,8	42,2	74,1
59,8	214,2	52,1	149,0	50,65	141,75	51,55	149,8	51,05	148,7	51,2	119,2
69,35	334,1	51,45	144,2	60,5	231,5	60,95	237,5	60,5	234,8	61,35	195,05
80,85	540,3	61,4	235,1	70,9	368,8	71,4	382,8	71,43	384,1	70,85	295,5
88,5	740,4	70,55	357,2	80,3	546,0	81,4	579,8	81,4	586,0	80,65	455,8
—	—	80,75	547,5	88,0	745,3	87,7	749,9	87,6	749,0	89,4	649,6
—	—	88,6	747,0	—	—	—	—	—	—	90,55	751,2

4) Isobutylalkohol. Das nächste Glied der homologen Reihe normaler Alkohole $C_nH_{2n+2}O$, der normale Butylalkohol, ist schwer in grösserer Menge rein darzustellen. Mit ihm theilt aber sein isomerer Isobutylalkohol die Eigenschaft, sich im Wasser nur theilweise zu lösen, und da mir die Kenntniss gerade derartiger Flüssigkeiten an sich von Interesse zu sein schien, habe ich den Gährungsbutylalkohol (Isobutylalkohol) untersucht. — 300 g käuflicher Alkohol (von Kahlbaum), über Kalk getrocknet und fractionirt, lieferten ein bei 107,8 bis 108,0° ($B_0 = 761{,}4$) siedendes Präparat, für welches sich folgende Spannungen ergaben:

$T =$ 15,8°	30,85°	51,0°	61,25°	70,9°	80,2°	91,2°	100,05°
$S =$ 6,55	17,5	58,0	100,4	164,3	250,7	403,45	577,5

Zur Controle wurde der flüchtige Theil noch einmal getrocknet und fractionirt. Das so gewonnene, bei 107° ($B_0 = 741{,}8$) constant siedende Präparat ergab (s. Taf. II Curve D).

$T =$ 14,75°	30,85°	50,45°	60,4°	70,7°	80,0°	91,0°	99,9°
$S =$ 5,8	17,7	55,5	94,1	160,05	246,0	395,2	570,3

Dieses Präparat zeigt etwas kleinere Spannungen. Der Grund der übrigens nicht bedeutenden Abweichungen liegt wahrscheinlich darin, dass das erste Präparat nicht vollkommen wasserfrei war.

Es wurden sodann Wasser und Alkohol je mit einer so kleinen Menge der anderen Flüssigkeit versetzt, dass sich in beiden Fällen eine klare Lösung bildete. Dabei fand sich:

Digitized by Google

Wasser — 5,95% Alkohol — 94,05%		Wasser — 93,9% Alkohol — 6,1%	
T	*S*	*T*	*S*
16,9	17,6	18,1	18,9
40,3	65,5	40,3	71,7
59,9	176,5	59,4	193,9
71,4	299,9	70,9	331,3
81,5	457,6	81,55	516,15
95,1	784,0	91,0	746,05

Es wurde dann Wasser mit etwa seinem halben Volumen Alkohol in den Apparat gebracht. Dabei bilden sich zwei Schichten, von denen die untere Wasser, die obere Alkohol als vorwiegenden Bestandtheil enthält. Bei den Beobachtungen der Spannkraft musste hier darauf Rücksicht genommen werden, dass die Zusammensetzung der beiden heterogenen Schichten von der Temperatur abhängig und zur Herstellung des Gleichgewichtszustandes durch Diffusion eine längere Zeit erforderlich sein konnte. Es genügte daher hier nicht, die Temperatur nur während der Beobachtung constant zu erhalten. Durch Regulirung der Flamme wurde erreicht, dass dieselbe während einiger Stunden nur innerhalb 0,3° schwankte. Erst am Ende dieses Zeitraumes wurden die Messungen vorgenommen; ausserdem wurden für einige Temperaturen die Beobachtungen wiederholt. Folgendes sind die Resultate:

$T = 12{,}1°$	41,65°	46,8°	59,9°	71,4°	71,5°	80,85°	81,6°
$S = 14{,}3$	82,2	107,9	207,6	355,6	356,15	530,8	550,0

$T = 81{,}2°$	88,75°	88,55°	89,1°
$S = 537{,}4$	728,3	722,4	738,6

Endlich wurde eine bei ungefähr 40° gesättigte Lösung von Isobutylalkohol in Wasser der Untersuchung unterworfen. Es ergab sich:

$T = 16{,}65°$	40,8°	59,9°	71,8°	81,6°	89,0°	97,2°
$S = 19{,}0$	78,8	207,0	360,5	548,0	731,6	991,9

Schon aus diesen Zahlen, mit voller Deutlichkeit aber aus einer graphischen Darstellung, ist ersichtlich, dass die Spannungen bis zu etwa 70° vollkommen mit denjenigen der vorigen Reihe zusammenfallen. Nun ist bekannt[1]), dass die Löslichkeit des Isobutylalkohols in Wasser mit steigender

1) W. Alexejeff, Jahresber. für Chemie. 1876. p. 47.

Digitized by Google

Temperatur bis etwa 52° abnimmt, dann wieder steigt und bei etwa 73° den Betrag erreicht, den sie bei 40° besass. In Uebereinstimmung hiermit zeigte die Beobachtung bei Temperaturen über 40° eine Trübung der Flüssigkeit, die erst bei 70° wieder verschwand. Es lag also in dem Intervall 40 bis 70° auch hier ein Gemenge zweier Lösungen vor, von denen freilich die eine nur in äusserst geringer Menge vorhanden war. Die Versuche beweisen demnach, dass die Spannkraft des Gemenges der beiden Lösungen unabhängig ist von dem Mengenverhältnisse der beiden Bestandtheile. Die Spannkraftscurven haben also die Form der in Taf. II gezeichneten.

B. Säure-Wasser-Mischungen.

Alle untersuchten Säuren waren von Kahlbaum bezogen. Die beiden ersten Säuren der Reihe: Ameisensäure und Essigsäure wurden zuerst destillirt und dann durch Erstarrenlassen, Weggiessen des flüssigen Theils, Schmelzen und Wiederholen dieser Operationen gereinigt. Die beiden anderen, Propionsäure und Buttersäure, wurden durch fractionirte Destillation gereinigt. Die Spannkräfte der Säuren selbst sind schon von Landolt[1]) eingehend untersucht. Seine Zahlen habe ich in die Spannkraftscurven der Gemische als Endordinaten eingetragen. Nur die Spannkräfte der reinen Ameisensäure, die schwer in wasserfreiem Zustand zu erhalten ist, habe ich zu grösserer Sicherheit nochmals bestimmt. In der nachstehenden Tabelle sind die von mir gefundenen Werthe mit den aus Landolt's Formel berechneten zusammengestellt.

Ameisensäure.

	S	
T	Konowalow	Landolt
17,5	29,1	27,8
40,5	85,5	83,1
59,7	187,8	187,0
70,1	280,2	279,1

Ich gebe im Folgenden die für die Mischungen der Säuren erhaltenen Zahlen. (s. Taf. II.)

1) Landolt, Lieb. Ann. Supplementbd. **6.** p. 129. 1868.

Digitized by Google

1. Ameisensäure

(Schmelzpunkt + 7°).

Ameis. — 22,66 Wass. — 77,34		Ameis. — 50,02 Wass. — 49,98		Ameis. — 79,78 Wass. — 20,22	
T	*S*	*T*	*S*	*T*	*S*
18,9	15,3	16,95	11,7	18,0	14,5
42,35	58,0	31,8	29,1	42,15	54,5
61,35	147,4	42,9	51,7	61,05	130,5
80,8	343,6	54,9	102,7	59,9	123,3
100,0	719,8	70,1	169,9	80,7	290,9
—	—	80,95	309,4	80,8	292,1
—	—	90,7	457,85	99,8	590,7
—	—	99,65	644,0	—	—

2. Essigsäure.

(Schmelzpunkt + 16°).

Wass. — 81,8 Essigs. — 18,2		Wass. — 49,9 Essigs. — 50,1		Wass. — 19,78 Essigs. — 80,22	
T	*S*	*T*	*S*	*T*	*S*
16,65	13,35	16,45	12,5	16,0	11,8
49,85	87,7	49,95	85,0	49,85	78,2
80,55	352,5	80,2	335,6	80,0	300,7
100,0	750,2	100,0	724,0	100,05	645,7

3. Propionsäure,

aus Propionnitril.

(Siedetemp. = 139° bei $B_0 = 741{,}5$.)

Wass. — 75,08 % Pr. — 24,92		Wass. — 50,62 Pr. — 49,37		Wass. — 24,32 Pr. — 75,68	
T	*S*	*T*	*S*	*T*	*S*
16,85	14,1	15,95	12,8	17,3	13,75
46,85	76,6	46,35	73,25	46,7	69,6
62,9	167,7	64,0	173,8	63,4	151,4
81,25	370,8	70,2	229,5	81,45	336,7
99,25	746,9	81,5	379,3	99,6	676,35
—	—	90,0	528,6	—	—
—	—	99,5	739,6	—	—

4. Buttersäure

(Siedetemp. = 163° bei $B_0 = 748{,}1$.)

Wass. — 74,52 B. — 25,48		Wass. — 50,0 B. — 50,0		Wass. — 29,9 B. — 70,1	
T	*S*	*T*	*S*	*T*	*S*
18,3	15,15	15,0	14,2	19,45	16,4
49,85	90,4	31,25	35,6	50,2	90,8
80,5	364,9	42,75	65,5	80,45	351,3
99,7	766,4	52,25	109,4	100,0	740,8
		60,35	152,3		
		70,3	237,3		
		79,6	350,8		
		99,0	741,1		

Uebersicht der Resultate.

Vergleichen wir zunächst die Reihe der Alkohole, so zeigt sich, dass beim Fortschreiten zu den höheren Gliedern der Charakter der Curven, welche die Spannkräfte als Function der Mischungsverhältnisse darstellen, sich fortwährend in demselben Sinn ändert. Die Curven des Methylalkohols fügen sich der Geraden an, welche die Spannkräfte des reinen Wassers und des reinen Alkohols verbindet (Linie des arithmetischen Mittels). Für die niedrigsten Temperaturen liegt sie ganz unterhalb derselben, bei den höheren Temperaturen erhebt sie sich theilweise über sie. Alle Ordinaten der Curven liegen zwischen den Anfangs- und Endordinaten, die

Digitized by Google

Spannungen der Gemische liegen zwischen denjenigen der reinen Flüssigkeiten. Die Curven der Gemische des Aethylalkohols liegen sämmtlich und für die höheren Temperaturen beträchtlich oberhalb der oben erwähnten Geraden. Aber auch hier noch liegt die Grösse aller Ordinaten einer Curve zwischen Anfangs- und Endordinate.

Bei dem Propylalkohol dagegen liegen fast die ganzen Curven oberhalb der beiden äussersten Ordinaten, die Spannung der Gemische ist grösser, als die jeder einzelnen Componente.

Diese Curven haben folglich ein Maximum, und zwar entspricht dasselbe einem Alkoholgehalt von etwa 75 %. Der mittlere Theil der Curven verläuft ungefähr geradlinig mit schwacher Neigung gegen die Abscissenaxe, sodass die Spannkraft von der Zusammensetzung fast unabhängig ist, so lange nicht einer der Bestandtheile ausserordentlich überwiegt.

Beim Butylalkohol, dem ersten nur theilweise löslichen Glied der Reihe, wird dieser mittlere Theil der Curve geradezu eine Parallele zur Abscissenaxe, das Maximum ist zu einer Linie ausgestreckt, von deren Endpunkten aus die Curve schnell zu den Grenzordinaten sinkt. Die Ordinate des Maximums ist nur wenig kleiner als die Summe der letzteren. Der Charakter dieser Curve weicht nur noch wenig von derjenigen ab, die nach Regnault die Spannung des Gemenges von zwei in einander vollkommen unlöslichen Flüssigkeiten darstellt, und welche aus zwei isolirten Grenzordinaten und einer horizontalen Geraden besteht, deren Ordinate gleich der Summe jener ist. — Die Depression der Curve unter das Niveau, welches diesem Grenzfall entspricht, der Verlust an Spannkraft, den die Flüssigkeiten bei ihrer Mischung erleiden, findet einen einfachen numerischen Ausdruck in der Grösse von $\mu = S/A + B$, wo S die Spannkraft eines Gemisches von bestimmter Zusammensetzung, A und B die Einzelspannungen sind. Ich stelle die Werthe dieser Grössen für das Mischungsverhältniss 1:1 bei den verschiedenen Beobachtungstemperaturen zusammen.[1])

1) Wüllner, der μ für Aethylalkohol ebenfalls bestimmt hat, schloss, dass diese Grösse stets eine constante sei (für das Mischungsverhältniss

Digitized by Google

Methylalkohol		Aethylalkohol		Propylalkohol		Isobutylalkohol	
T	μ	*T*	μ	*T*	μ	*T*	μ
17,0	0,47	15,3	0,6	19,6	0,77	12,1	0,89
29,9	0,48	40,6	0,6	35,0	0,77	46,8	0,87
43,3	0,49	60,0	0,6	60,0	0,765	71,4	0,86
53,5	0,497	70,15	0,6	80,0	0,75	81,6	0,86
65,2	0,51	80,5	0,6	88,0	0,75	89,1	0,85

Ganz ähnliche Verhältnisse zeigt die homologe Reihe der Säuren.

Die Curven für die Gemische der Ameisensäure haben ein scharf ausgeprägtes Minimum, welches ungefähr einem Säuregehalt von 70 % entspricht. Es liegt hier der extreme Fall vor (zu dem, mindestens für die Beobachtungstemperaturen, bei der Alkoholreihe kein Analogon existirt), dass die Spannkräfte für den bei weitem grössten Theil der Gemische kleiner, als jede der beiden einzelnen Spannungen sind.

Die Curven für Essigsäure und Propionsäure verlaufen mit zunehmendem Gefälle von der Spannkraft des reinen Wassers zu der niedrigeren der reinen Säuren. Die Convexität ist stärker für die Propionsäure; die Spannkräfte bleiben hier von 0 % bis circa 60 % Säuregehalt fast constant.

Die Curven für Buttersäure endlich besitzen ein Maximum. Dasselbe verschiebt sich mit steigender Temperatur zu Mischungen von geringerem Säuregehalt. Ich lasse auch hier die Werthe von μ folgen.[1])

Ameisensäure		Essigsäure		Propionsäure		Buttersäure	
T	μ	*T*	μ	*T*	μ	*T*	μ
17,0	0,28	16,45	0,45	16,0	0,63	15,0	0,75
31,8	0,32	—	—	46,3	0,725	31,25	0,79
54,9	0,37	50,0	0,54	64,0	0,76	52,25	0,87
80,5	0,40	80,2	0,58	81,5	0,80	79,6	0,87
100,0	0,42	100,0	0,61	99,5	0,79	99,0	0,89

1 : 1). Die obigen Zahlen zeigen, dass sie für die verschiedenen Alkohole eine bald zunehmende, bald abnehmende Function der Temperatur ist (Wüllner, Pogg. Ann. **129.** p. 353. 1866).

1) Die Abhängigkeit von der Temperatur tritt hier noch deutlicher, als bei den Alkoholen hervor.

Digitized by Google

Folgerungen.

Es sollen nun die gewonnenen Resultate benutzt werden, um einige allgemeine Folgerungen über das Sieden gemischter Flüssigkeiten zu ziehen.

Die Spannkraft der Dämpfe einer aus zwei verschiedenen Substanzen bestehenden Flüssigkeit ist im allgemeinen eine Function des Mischungsverhältnisses. (Der specielle Fall der nur theilweise in einander löslichen Flüssigkeiten, für den dies nach dem oben Gesagten durchgängig nicht gilt, bleibt von der folgenden Betrachtung ausgeschlossen und soll in einer späteren Abhandlung discutirt werden.) Eine solche Mischung, die sich in einem abgeschlossenen Raum befindet, werde auf constanter Temperatur gehalten. Wir denken uns diesen Raum ausser von festen Gefässwänden durch einen beweglichen Stempel begrenzt. Dann sind die Bedingungen des stabilen Gleichgewichts: erstens, dass der auf dem Stempel lastende äussere Druck gleich dem Druck der gesättigten Dämpfe für die gegebene Temperatur ist; zweitens, dass bei der Vergrösserung (resp. Verkleinerung) des Dampfraumes der Dampfdruck nicht grösser (resp. kleiner) wird, als der äussere Druck. Der Druck kann also bei der Vergrösserung des Dampfraumes entweder constant bleiben oder kleiner werden. Auf Grund dieses Satzes können wir nun die Beziehung zwischen der Zusammensetzung der Flüssigkeit und der des Dampfes aufstellen.

Erster Fall. Die Dampfspannungscurve steigt, $ds/dp > 0$, wo s die Spannkraft, p der Procentgehalt der Flüssigkeit A im Gemische ist. Dabei sei der Dampfraum zunächst unendlich klein gedacht. Wenn dann derselbe vergrössert wird, so muss $s \gtreqless s'$, folglich $p \lesseqgtr p'$, oder wenn A und B die gegebenen Mengen der Flüssigkeiten sind, so muss $A/B \gtreqless A'/B'$, wo A' und B' die Flüssigkeitsmengen nach der Vergrösserung des Dampfraumes, oder $A/B \lesseqgtr A-a/B-b$, wo a und b die Mengen der Flüssigkeiten in Dampfform, folglich $A'/B' \gtreqless a/b$.

Zweiter Fall. Hat man eine fallende Curve ($ds/dp < 0$), so muss: $\frac{A'}{B'} \lesseqgtr \frac{a}{b}$ sein.

Digitized by Google

Dritter Fall. Geht nun ds/dp von > 0 zu < 0, oder umgekehrt über, so muss an der Stelle, wo es Null wird:

$$\frac{A'}{B'} = \frac{a}{b}$$

sein. Folglich: Jede Mischung, der ein Minimum oder Maximum der Spannkraft entspricht, hat — bei der betreffenden Temperatur — dieselbe Zusammensetzung, wie ihr Dampf. Hieraus ergibt sich, dass die Flüssigkeitsgemische, bez. ihrer Destillation in drei scharf unterschiedene Gruppen zerfallen.

A. Gemische, deren Spannungscurve weder ein Minimum, noch ein Maximum besitzt. Bei ihnen braucht kein Mischungsverhältniss zu existiren, dessen Zusammensetzung mit der seines Dampfes identisch ist. Existirt es thatsächlich nicht — und dies zeigt die Erfahrung (s. u.) — so wird sich bei dem Verdampfen die Zusammensetzung fortwährend ändern, und folglich ändert sich auch fortwährend bei constant gehaltener Temperatur die Spannkraft, bei constantem äusserem Druck die Siedetemperatur: es gibt kein constant siedendes Gemisch. Von welchem Mischungsverhältnisse man auch ausgehen möge; das Endresultat einer fortgesetzten (wiederholten) Destillation ist stets, dass die Flüssigkeit von höherer Spannung rein übergeht, die von kleinerer Spannung rein zurückbleibt.

B. Gemische, deren Spannungscurve ein Maximum besitzt. Bei der Verdampfung unter constanter Temperatur bleibt eine Flüssigkeit zurück, deren Spannkraft und Zusammensetzung sich von der des Maximums entfernt. Der zuerst gebildete Dampf liegt folglich näher am Maximum. Umgekehrt: bei constantem Druck, bei der Destillation, entfernt sich der Rückstand von der Zusammensetzung, die zur minimalen Siedetemperatur gehört. Das erste Destillat nähert sich ihr. Daraus folgt: erstens, destillirt man diese erste Portion nochmals und fährt mit den successiven Destillaten in derselben Weise fort, so erhält man endlich ein Destillat von minimaler Siedetemperatur, und dies ist ein constant siedendes Gemisch. Zweitens, destillirt man das Gemisch

Digitized by Google

weiter, so erhält man endlich einen Rückstand, der nur noch eine der beiden Flüssigkeiten enthält. Welche dies ist, hängt von der ursprünglichen Zusammensetzung der Mischung ab. Sie ist dadurch bestimmt, dass die letztere zwischen ihr und der Mischung mit maximaler Spannkraft liegt. Unter den von mir untersuchten Flüssigkeiten gehören zu dieser Gruppe Propylalkohol und Buttersäure. Dass der erstere, mit Wasser im Verhältniss 77 zu 23 (ungefähr) gemischt, ein constant siedendes Gemisch bildet, ist bereits seit lange bekannt. Derselben Zusammensetzung entspricht das Maximum in der Spannungscurve.

Die Destillation der mit Wasser gemischten Buttersäure habe ich selbst untersucht. Eine Mischung von etwa 17 % Säuregehalt begann bei 99,8° zu sieden. Das zuerst übergehende Destillat enthielt circa 20 % Buttersäure, eine spätere Probe nur noch circa 14 % (bei 99,9°) endlich stieg die Temperatur bis 100° und gleichzeitig wurde aus dem Rückstand durch Chlornatrium keine Buttersäure abgeschieden. Derselbe bestand also bereits nach der ersten Destillation aus fast reinem Wasser, obwohl die Siedetemperatur des letzteren 63° unter der der Buttersäure (163°) liegt. Um die Mischung von maximaler Spannung zu erhalten, wurde der Process wiederholt, in dem jedesmal die erste Hälfte des Destillats der neuen Destillation unterworfen wurde. Bei der dritten Destillation gingen bereits $^9/_{10}$ der Flüssigkeit mit constanter Zusammensetzung von 25 % Säuregehalt und bei der constanten Temperatur 99,5° über.

Es wurde ferner ein Gemisch von ca. 40 % Säuregehalt der Destillation unterworfen. Die Temperatur stieg von 99,6 bis 163°, und der Rückstand bestand aus reiner Buttersäure.

C. Gemische, deren Spannungscurven ein Minimum besitzen. Aus Ueberlegungen, die den vorstehenden ganz ähnlich sind, folgt, dass nach fortgesetzter Destillation der Rückstand endlich die Zusammensetzung von minimaler Spannkraft hat, das endliche Destillat aber, wenn man, wie oben, stets die zuerst übergehende Portion der neuen Destillation unterwirft, aus derjenigen ungemischten Flüssigkeit be-

Digitized by Google

steht, die mit der ursprünglichen Mischung auf derselben Seite der Minimalmischung liegt. Dies ist der Fall bei der Ameisensäure, welche, wie bereits oben angegeben, nach Roscoe im Verhältniss von 77,5 % mit 22,5 % Wasser gemischt bei 107,1° C. siedet. Dieses Mischungsverhältniss entspricht dem Minimum der Spannkraft.

In der folgenden Tabelle habe ich alle anderen mir bekannten constant siedenden Gemische nebst ihren Siedetemperaturen und denen ihrer Bestandtheile zusammengestellt.

Zusammensetzung des Gemisches	Siedetemperatur d. ersten Best.	Siedetemperatur d. zweiten Best.	Siedetemperatur d. Gemisches
HCl, H_2O	$< -20°$	100°	110°
HBr, H_2O	< -20	100	126
HJ, H_2O	< -20	100	127
H_2CO_2, H_2O . . .	99,9	100	107,1
$HCl, \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!O$ [1] . .	< -20	-21	-2
HNO_3, H_2O . . .	86	100	120,5
C_3H_8O, H_2O . . .	97,4	100	85,5
C_2H_6O, CS_2 [2] . . .	78,3	48	43

Es zeigt sich, dass bei allen die Siedetemperatur des Gemisches entweder grösser oder kleiner, als die jedes Bestandtheiles ist, d. h. dass ihre Spannungscurven sämmtlich ein Minimum oder ein Maximum besitzen. Die bis jetzt vorliegenden Erfahrungen führen demnach zu dem Satz, dass die Existenz eines solchen Punktes nicht nur die ausreichende, sondern auch die nothwendige Bedingung für das Vorhandensein eines constant siedendes Gemisches bildet. Man hat diesen Gemischen früher eine einfache moleculare Zusammensetzung zugeschrieben und sie als Hydrate bezeichnet. Doch hat schon Roscoe[3]) gezeigt, dass sich ihre Zusammensetzung mit dem Druck ändert, unter welchem sie destillirt werden.

1) Friedel, Bull. Soc. Chim. **24.** p. 160. 1875.

2) Berthelot, Compt. rend. **67.** p. 430. 1868.

3) Roscoe, Jahresber. f. Ch. p. 235. 1862. — Lieb. Ann. **112.** p. 327. 1859 u. **116.** p. 203. 1860.

Digitized by Google

Dasselbe ergeben meine Beobachtungen für die Buttersäure. Es ist demnach unmöglich, dass diese Gemische im allgemeinen nach einfachen molecularen Verhältnissen zusammengesetzt sind.

Phys. Inst. d. Univ. Strassburg i. E., Juli 1881.

V. *Ueber eine electrodynamische Wage; von H. Helmholtz.*[1])

Um die durch die Veränderungen der Richtung und Intensität des Erdmagnetismus verursachten Störungen bei der Messung galvanischer Ströme durch ihre electromagnetische Wirkung zu vermeiden, habe ich mich bemüht eine electrodynamische Wage zu construiren. An den Enden des Balkens einer kleinen chemischen Waage habe ich statt der Schalen zwei Spiralen von Kupferdraht aufgehängt, deren Höhe ihrem inneren Durchmesser gleich ist. Ihre Axe ist vertical, sie können sich um dieselbe nicht drehen. Zwei grössere, ebenso hohe Spiralen von grösserem Radius werden in einer festen Stellung von einem horizontalen Metallstabe gehalten, der in seiner Mitte an der die Wage tragenden Säule befestigt ist. Die Verbindungen der Drähte sind derart angeordnet, dass die eine der beweglichen Spiralen von der festen angezogen, die andere abgestossen wird. Beide feste Spiralen liegen etwas oberhalb der beweglichen. Die angezogene Spirale hebt sich, die abgestossene sinkt beim Durchleiten des Stromes durch den Schliessungskreis.

Bei der Construction einer solchen Wage sind zwei Schwierigkeiten zu überwinden. Erstens muss der Strom in die beweglichen Spiralen ohne Verminderung ihrer Beweglichkeit und ohne Einführung schwach aneinander gepresster Contactstellen, wodurch der Widerstand verändert würde, eingeführt werden. Diese Schwierigkeit liess sich in sehr befriedigender Weise durch Anwendung von Rauschgold beseitigen. Etwa 30 cm lange und 6—7 mm breite Streifen hiervon sind

1) Aus Proceedings of the London Roy. Soc. 1881. April 7.

Digitized by Google

sehr biegsam, zeigen keine innere Reibung, haben einen sehr mässigen Leitungswiderstand und werden infolge ihrer relativ grossen Berührungsfläche mit der Luft nicht leicht erhitzt. Jede der beweglichen Spiralen wurde mit den anderen den Strom leitenden Drähten durch zwei solche Streifen verbunden, welche von den am oberen Theil des Glaskastens der Wage befestigten Messingstücken herunterhängen.[1])

Die zweite Schwierigkeit ist die Spiralen in eine solche Lage zueinander zu bringen, dass weder die Stabilität noch die Empfindlichkeit der Wage beeinträchtigt wird. Hierzu darf die Intensität der electrodynamischen Kraft während der gewöhnlichen kleinen Schwingungen der Wage sich nicht zu sehr ändern. Diese Kraft ist bekanntlich Null, wenn die Mitte der beweglichen Spirale in einer Höhe mit der der festen liegt, sodann bei unendlicher Entfernung beider Spiralen von einander. Zwischen beiden Lagen existirt ein Maximum der Kraft, welches nahezu der Coincidenz der oberen Fläche der einen mit der unteren Fläche der anderen Spirale entspricht. Zwischen der centralen Lage und den Lagen der Maximalwirkung ist der Differentialquotient der Kraft bei wachsendem Abstand der Mittelpunkte der Spiralen positiv und wird bei Ueberschreitung der Lage der Maximalwirkung negativ. Bei unendlicher Entfernung wird er wieder Null. Zwischen der Lage der Maximalwirkung und der unendlichen Entfernung muss es also eine Lage geben, wo der negative Differentialquotient der Kraft ein Maximum hat, und der zweite Differentialquotient Null ist. Diese Lage muss man den Spiralen geben. Da stets der Abstand des einen Spiralenpaares um ebenso viel vermindert wird, wie der des anderen vermehrt wird, so hängt die Veränderung der Kraft nur vom zweiten Differentialquotienten ab. Ist derselbe positiv, so erzeugt der Strom ein labiles Gleichgewicht; ist er negativ, so wird die Stabilität der

1) Solche Streifen von Rauschgold, durch welche ein Strom geleitet wird, und die zwischen die Magnetpole gehängt werden, können sehr gut zur Demonstration der Wirkung des Magnets auf bewegliche Leiter dienen. Sie werden angezogen, abgestossen, gegen die Schwere gehoben, oder in Spiralen um den Magnet gewickelt, je nach der Lage des letzteren.

Digitized by Google

Wage vermehrt; d. h. sie ist mit Strom weniger empfindlich als ohne Strom. Werden die Spiralen auf die richtige Entfernung gebracht, so wird weder die Empfindlichkeit noch die Stabilität der Wage geändert, und auf diese Weise kann man die richtige Stellung finden.

Ist der Apparat gut eingestellt, so ist der Fehler, welcher bei der Einstellung der Wage gemacht werden kann, nicht grösser als ein Milligramm. Da die durch den Strom ausgeübte Kraft dem Quadrat der Intensität proportional ist, so bestimmt man die Intensität eines Stromes, welcher durch ein Gramm äquilibrirt wird, bis auf $^1/_{2000}$. Die Kraft, welche der electrodynamischen Kraft entgegenwirkt und sie misst, ist allein die Schwere und keinen Schwankungen unterworfen, wie der Erdmagnetismus oder die Elasticität eines gedrillten einfachen oder bifilaren Drahtes, an welchem solche Spiralen aufgehängt sind.

Die Bestimmungen der electrodynamischen Aequivalente des einem Gegengewicht von 1 g entsprechenden Stromes, welche durch verschiedene Beobachter während des letzten Jahres angestellt wurden, haben eine sehr befriedigende Uebereinstimmung ergeben.

VI. *Ueber die Aenderung der thermoelectrischen Stellung des Eisens und des Stahls durch Magnetisirung; von V. Strouhal und C. Barus.*

Es liegen bereits viele Thatsachen vor, welche beweisen, dass die Molecularstructur des Eisens und des Stahls durch Magnetisiren eine je nach der Magnetisirungsrichtung im allgemeinen verschiedene Aenderung erfährt, und dass infolge dessen auch alle durch die Molecularstructur bedingten Eigenschaften, wie das thermische und galvanische Leitungsvermögen und das thermoelectrische Verhalten des Eisens und des Stahls, ebenfalls geändert werden. In Betreff des galvanischen Leitungsvermögens sind die Versuche von Beetz[1]) als diejenigen hervorzuheben,

1) Beetz, Pogg. Ann. 128. p. 202. 1866.

Digitized by Google

welche gegenüber den vielen früheren, einander zum Theil widersprechenden Versuchen anderer Beobachter[1]) entscheidende Resultate auf diesem Gebiete geliefert haben, und zwar in dem Sinne, dass bei longitudinal magnetisirten Drähten eine Zunahme des Widerstandes (von etwa 0,03 bis 0,06 Proc.) eintritt, dass dagegen bei transversal magetisirten Drähten eine Widerstandsänderung (die grösser wäre als etwa 0,0005 Proc.) nicht nachweisbar ist. In Betreff des thermoelectrischen Verhaltens müssen noch die ersten und zugleich die einzigen über diese Frage angestellten Versuche von Thomson[2]) als massgebend hingestellt werden, aus welchen eine Aenderung in dem Sinne sich ergibt, dass ein longitudinal magnetisirter Draht electropositiver, ein transversal magnetisirter electronegativer wird, sodass also der Thermostrom durch heiss vom unmagnetischen zum longitudinal magnetischen, beziehungsweise vom transversal magnetischen zum unmagnetischen Drahte fliesst.

Diese Thatsachen werden von besonderer Wichtigkeit bei Beurtheilung der Frage, in wie fern man das Maass für den Härtegrad des Eisens und des Stahls, das wir für den unmagnetischen Zustand der Drähte angewandt haben[3]), auch auf den magnetischen Zustand derselben ausdehnen darf. Wenn der Härtegrad eines Drahtes durch seinen galvanischen Widerstand und seine thermoelectrische Stellung gemessen werden soll, und wenn durch Magnetisiren diese beiden Eigenschaften sich beträchtlich ändern würden, wobei doch der Härtegrad keine Aenderung erfährt, so müsste man wohl eine solche Wahl des Maasses für nicht zweckmässig erklären oder wenigstens zwischen den beiden Zuständen, dem magnetischen und unmagnetischen, streng unterscheiden.

Was zunächst den transversalen Magnetismus betrifft, so ist derselbe nach den Beobachtungen von Beetz

1) Eine Zusammenstellung und theilweise Kritik dieser Versuche enthält G. Wiedemann, Galv. **2**, a. p. 586.

2) W. Thomson, Phil. Trans. **3**. p. 722. 1856.

3) Strouhal u. Barus, Wied. Ann. **11**. p. 930. 1880.

Digitized by Google

auf den galvanischen Leitungswiderstand ohne Einfluss. Da sonst die thermoelectrische Stellung in der Veränderlichkeit gleichen Schritt hält mit dem galvanischen Leitungsvermögen, so sollte man erwarten, dass auch das thermoelectrische Verhalten durch den transversalen Magnetismus keine Aenderung erfährt, und dass somit die Beobachtungen Thomson's vielleicht auf andere Ursachen zurückzuführen wären.

Praktisch wichtiger als der transversale ist der longitudinale Magnetismus. Der Einfluss einer longitudinalen Magnetisirung auf den Leitungswiderstand ist indessen nach den Beobachtungen von Beetz doch nur ein sehr kleiner, indem er im ungünstigsten Falle etwa ein halbes Zehntel Procent beträgt und beim Stahl wahrscheinlich noch kleiner als beim Eisen ist. Auf den Härtezustand übertragen, würde diese Veränderung einem so geringen Unterschied im Härtegrade entsprechen, dass derselbe praktisch kaum von Bedeutung ist. Man kann somit, trotzdem dass der Leitungswiderstand eines Stahldrahtes durch longitudinale Magnetisirung sich ändert, denselben doch als Maass des Härtezustandes beibehalten, da eben diese Aenderung von nur sehr geringem Betrage ist.

Was das thermoelectrische Verhalten betrifft, so ist folgender Umstand besonders hervorzuheben. Bei Veränderungen des Härtezustandes eines Stahldrahtes ändert sich sein Leitungswiderstand und seine thermoelectrische Stellung gleichzeitig, und zwar in dem Sinne, dass bei wachsendem Widerstande der Draht thermoelectrisch negativer wird. Es ist bemerkenswerth, dass beim Magnetisiren eine Veränderung im entgegengesetzten Sinne eintritt, indem durch Magnetisirung der Widerstand des Drahtes (nach Beetz) zunimmt, der Draht selbst dagegen (nach Thomson) electropositiver wird. Mit anderen Worten: Bei Unterschieden *im Härtezustande* fliesst der Thermostrom heiss vom schlechter leitenden zum besser leitenden Drahte, dagegen bei Unterschieden *im magnetischen Zustande* umgekehrt vom besser leitenden zum schlechter leitenden.

Dieses auffallende Verhalten einerseits, sowie noch mehr

Digitized by Google

der Umstand, dass Thomson's Versuche bloss qualitativ gewesen, für uns dagegen quantitative Angaben über den Betrag der Veränderung der thermoelectrischen Stellung durch Magnetisirung sehr erwünscht waren, veranlasste uns, eine Wiederholung des Thomson'schen Versuches anzustellen.

Ein ausgeglühter Eisendraht, etwa 0,8 mm dick und 400 mm lang, mit seinen beiden Enden an Kupferdrähte angeklemmt, wurde sammt einem der beiden Knpferdrähte durch eine Magnetisirungsspule gesteckt und in deren Axe befestigt. An beiden Seiten der Spule, in möglichster Nähe derselben, befanden sich zwei doppelt tubulirte, mit Petroleum gefüllte Ballons, in denen die beiden Endstellen des Drahtes auf verschiedene Temperaturen t und T gebracht wurden. Im übrigen war die Anordnung des Versuchs, sowie die Beobachtungsmethode dieselbe wie bei unseren früheren thermoelectrischen Bestimmungen [1]), und es möge deshalb zur Vermeidung weitläufiger Beschreibungen dahin verwiesen werden.

Die Magnetisirungsspule, 223 mm lang, enthielt 10 Lagen von je etwa 55 Windungen eines nahe 3 mm dicken Kupferdrahtes.

Als Stromquelle wurde eine Siemens'sche dynamoelectrische Maschine angewandt. Die Stromstärke, an einer Tangentenbussole gemessen, ergab sich bei den angewandten Widerständen im Mittel als:

$$i = 312 \frac{\mathrm{mm}^{1/2}\,\mathrm{mg}^{1/2}}{\mathrm{sec}}.$$

Bezeichnet bei einer Magnetisirungsspirale a die halbe Länge, r den Halbmesser einer Windungslage, n die Anzahl der Windungen, und ist ferner b die halbe Länge des zu magnetisirenden Drahtes, so berechnet sich die magnetische Scheidekraft X_b einer Windungslage auf den äussersten Punkt (im Abstande b von der Mitte) des Eisendrahtes als:

$$X_b = \frac{\pi n i}{a}\left[\frac{a+b}{\sqrt{(a+b)^2+r^2}} + \frac{a-b}{\sqrt{(a-b)^2+r^2}}\right]$$

1) Strouhal u. Barus, Ueber Anlassen des Stahls. Würzburg 1880.

Digitized by Google

und die *mittlere* Scheidekraft X einer Windungslage auf den ganzen Eisendraht als:

$$X = \frac{\pi n i}{a b}\left[\sqrt{(a+b)^2 + r^2} - \sqrt{(a-b)^2 + r^2}\right].$$

Für unsere Spule ergibt die Rechnung, für alle Windungslagen ausgeführt, die Zahlen:

$$\Sigma X_b = 350\,\frac{\mathrm{mg}^{1/2}}{\mathrm{mm}^{1/2}\,\mathrm{sec}}, \qquad \Sigma X = 5280\,\frac{\mathrm{mg}^{1/2}}{\mathrm{mm}^{1/2}\,\mathrm{sec}}.$$

Diese Zahlen berechtigen wohl zu der Annahme, dass der Eisendraht dem Zustande der vollen magnetischen Sättigung wenigstens sehr nahe gewesen.[1])

Die Bestimmung des magnetischen Einflusses auf die thermoelectrische Stellung des Eisendrahtes geschah nun in der Weise, dass zuerst eine Beobachtungsreihe ohne Strom, dann mit Strom, dann wieder zur Controle ohne Strom ausgeführt und jedesmal fünf Bestimmungen der thermoelectrischen Kraft e (im compensirten Zustande, Einheit Siemens-Weber) angestellt wurden. Die Drahtleitung vom Beobachtungszimmer zum Thermoelement bestand aus Kupferdraht einer und derselben Sorte, sodass in dieser Leitung ein Auftreten fremder electromotorischer Kräfte nicht zu befürchten war. Das Thermoelement mit der magnetisirenden Spule befand sich in einem vom Beobachtungszimmer sehr entfernten Locale, sodass ein directer Einfluss der Magnetisirungsspule auf das sehr empfindliche Sauerwald'sche Galvanoskop,

1) Die grösste mittlere Scheidekraft, welche Ruths (Ueber den Magnetismus weicher Eisencylinder. Dortmund 1876. Beibl. **1.** p. 65) bei seinen Untersuchungen über das Verhalten des temporären Magnetismus angewandt hat, war $X = 400$ bei Eisendrähten und $X = 1470$ bei Stahldrähten. Die Drähte befanden sich dabei im homogenen magnetischen Felde. Letzteres war bei unserer Anordnung nicht der Fall, indem die magnetische Scheidekraft für den äussersten Punkt des Eisendrahtes 350, für den mittleren Punkt dagegen 9400 gewesen ist. Gegenüber diesen grossen centralen Kräften und der grossen durch sie bedingten magnetischen Induction erscheint jedoch die obige Annahme der genäherten magnetischen Sättigung auch für den äussersten Punkt des Eisendrahtes nicht unberechtigt.

Digitized by Google

an welchem die Compensation des Thermoelementes durch einen Zweigstrom des Daniell'schen Elementes beobachtet wurde, nicht nachweisbar war.

Im Folgenden sind die Resultate der erwähnten drei Beobachtungsreihen zusammengestellt. Der Berechnung der electromotorischen Kraft e aus den Temperaturen T und t wurde die Formel:

$$e = a(T - t) + b(T^2 - t^2)$$

zu Grunde gelegt. Nach dieser wurden bei der I. und III. Reihe die Constanten a und b ermittelt und aus den Mittelwerthen derselben für das Element: Kupfer — unmagnetisches Eisen wurden bei der II. Reihe für die Beobachtungstemperaturen T und t diejenigen Werthe von e berechnet, welche dem unmagnetischen Eisendraht entsprechen würden. Diese Werthe sind in der Zusammenstellung in Klammern den wirklich beobachteten beigefügt.

	t	T	$e \cdot 10^3$ beobachtet	$e \cdot 10^3$ berechnet	Diff.	
I. Draht unmagnetisch	15,5	71,9	5,938	5,937	+ 1	
	15,4	60,1	4,810	4,824	−14	$a \cdot 10^5 = 12{,}484$
	15,3	50,0	3,839	3,824	15	
	15,3	39,7	2,755	2,745	10	$b \cdot 10^7 = -2{,}24$
	15,2	31,0	1,803	1,809	− 6	
II. Draht magnetisch	15,1	83,6	7,097	(7,045)	52	
	15,0	72,5	6,093	(6,058)	35	
	15,0	58,2	4,725	(4,689)	36	
	15,0	46,2	3,500	(3,470)	30	
	14,9	35,9	2,416	(2,384)	32	
III. Draht unmagnetisch	14,8	90,8	7,724	7,708	16	
	14,8	79,3	6,694	6,707	−13	$a \cdot 10^5 = 12{,}487$
	14,8	67,8	5,644	5,645	− 1	
	14,7	54,0	4,303	4,307	− 4	$b \cdot 10^7 = -2{,}22$
	14,7	45,4	3,428	3,423	5	

Die Vergleichung der beobachteten electromotorischen Kräfte: Kupfer-Eisen magnetisch mit den aus den Constanten a und b berechneten Kräften: Kupfer-Eisen unmagnetisch ergibt eine Bestätigung der Beobachtungen von W. Thomson. Ein longitudinal magnetischer Eisendraht ist thermoelectrisch positiver als ein unmagnetischer.

Digitized by Google

Indessen sind die Abweichungen verhältnissmässig gering und gehen bei den angewandten Temperaturen in diejenigen Decimalstellen ein, welche auch schon durch Beobachtungsfehler theilweise beeinflusst werden. Mit Rücksicht auf diesen Umstand würden sich die Constanten des Thermoelements unmagnetisches — magnetisches Eisen aus den vorliegenden Beobachtungsreihen nicht mit befriedigender Sicherheit ableiten lassen.

Wir haben deshalb noch andere Beobachtungen bei grösseren Temperaturdifferenzen in der Weise angestellt, dass die Temperaturen t und T möglichst constant gehalten und die thermoelectrische Kraft e abwechselnd bei geschlossenem und unterbrochenem Strome bestimmt wurde. Wenn bei unterbrochenem Strome bei passender Wahl der Widerstände der Thermostrom durch einen Zweigstrom des Daniell'schen Elementes compensirt wurde, und somit das Spiegelgalvanometer keinen Ausschlag ergab, so zeigte sich bei geschlossenem Strome sofort ein bleibender Ausschlag des Spiegelgalvanometers, und zwar im Sinne einer Zunahme des Thermostromes. Dass man es hier mit wirklichen Aenderungen der thermoelectrischen Stellung zu thun hatte und nicht etwa mit anderen Einflüssen, welche jenen Ausschlag bedingt hätten, dafür stimmt der quantitativ regelmässige Verlauf der Abweichungen bei Anwendung verschiedener Temperaturen T. Als solche wurden gewählt die Siedetemperaturen von Wasser und Anilin und die Schmelztemperatur von Blei.

Im Folgenden sind die Mittelwerthe angeführt, wie sie sich bei den drei angewandten Temperaturen aus vielen abwechselnd vorgenommenen Beobachtungen bei offenem und geschlossenem Strom ergeben haben. Für die Differenzen der electromotorischen Kraft e bei offenem und geschlossenem Strome sind auch die Constanten a und b des Elementes unmagnetisches — magnetisches Eisen berechnet.

Die Variation der thermoelectrischen Constante a des Eisens durch Magnetisirung beträgt somit 0,037. Nun erreicht die Variation dieser Constante beim Stahl durch Härten und Ausglühen den Werth 13,5.

Digitized by Google

	t	T	$e \cdot 10^3$ beobachtet	$e \cdot 10^3$ berechnet	Diff.	
I. Draht unmagnetisch	16,5	99,2	8,26	8,28	−2	$a \cdot 10^5 = 13{,}05$
	15,4	184,0	13,22	13,17	+5	$b \cdot 10^7 = -2{,}62$
	17	328	12,35	12,40	−5	
II. Draht magnetisch	16,5	99,2	8,30	8,32	−2	$a \cdot 10^5 = 13{,}08$
	15,4	184,0	13,34	13,28	+6	$b \cdot 10^7 = -2{,}61$
	17	328	12,62	12,67	−5	
Element: unmagnet. — magnetisches Eisen	16,5	99,2	0,042	0,044	−2	$a \cdot 10^5 = +0{,}037$
	15,4	184,0	0,119	0,111	+8	$b \cdot 10^7 = +0{,}015$
	17	328	0,267	0,272	−5	

Also selbst in dem Falle, dass sich Stahl betreffs Magnetisirung quantitativ gleich verhalten würde — was jedoch nach Thomson's Beobachtungen nicht der Fall ist — würde die Variation durch Magnetisirung gegenüber der Gesammtvariation durch Härtung nur den verhältnissmässig kleinen Betrag von wenigen Zehntelprocenten bei vollständiger magnetischer Sättigung erreichen. Falls es sich — wie praktisch immer — nur um den permanenten Magnetismus handelt, ist dieser Betrag noch beträchtlich kleiner, sodass gegen die Anwendung der thermoelectrischen Constante als Maass des Härtezustandes auch für magnetische Drähte kein Bedenken entsteht. Immerhin bleibt es bemerkenswerth, dass in der That der Thermostrom bei magnetischen Unterschieden in entgegengesetztem Sinne fliesst als bei Härteunterschieden, nämlich vom besseren zum schlechteren Leiter, was wohl die Verschiedenartigkeit der die Erscheinung bedingenden Ursachen charakterisirt.

Würzburg, Physikal. Inst., 10. Juni 1881.

Digitized by Google

VII. *Der Kreisprocess, erzeugt durch den Reactionsstrom der electrolytischen Ueberführung und durch Verdampfung und Condensation; von James Moser.*

(Aus den Nova Acta der k. Leop.-Carol.-Deutsch. Acad. der Naturforsch. Bd. 41. Th. I. Nr. 1; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

§ 1. Der Reactionsstrom der Ueberführung.

Zur Erlangung einer klaren Uebersicht über das Gebiet der electromotorischen Kräfte der galvanischen Ketten ist vor allem die Frage zu stellen und zu beantworten, inwieweit die electromotorische Kraft einer Kette chemischer Anziehungskraft und inwieweit der Anziehungskraft zwischen dem Wasser und den darin gelösten Verbindungen entspricht. Indem ich letztere beiden Kräfte einander gegenüber stelle, folge ich der gegenwärtigen Auffassung, die zwar beide Kräfte gemeinsam als Ursache von thermischen und electrischen Wirkungen, von Volumenänderungen u. s. w. betrachtet, aber unterscheidet zwischen chemischer Anziehungskraft einerseits, welche die verschiedenen Elemente nach dem Gesetz der multiplen Proportionen verbindet, und der Anziehungskraft andererseits, welche die gelösten Substanzen gleichmässig im Wasser in beliebiger Proportion vertheilt.[1])

Die Aufgabe ist also, die Wirkungen dieser beiden Kräfte zu trennen. Es ist entweder eine galvanische Kette herzustellen, in welcher nur chemische Anziehungskraft, oder eine Kette, in welcher nur die Anziehungskraft zwischen dem Wasser und den gelösten Substanzen stromerzeugend wirkt.

Beobachtungen an Ketten der letzteren dieser beiden Arten will ich zunächst mittheilen. In der vorliegenden Abhandlung jedoch wird nur von Ketten, in welchen gar keine chemischen Differenzen bestehen, und erst in einer folgenden

1) Diese Gegenüberstellung zeigt, wie misslich die gegenwärtige Annahme einer Verschiedenheit der beiden Kräfte ist. Die Frage nach der Einerleiheit derselben, welche mit der vielfach erörterten nach der Existenz constanter Hydrate in wässerigen Lösungen zusammenfällt, ist jedoch noch durch Versuche zu entscheiden.

Digitized by Google

von Ketten, in denen die Wirkungen vorhandener chemischer Differenzen sich aufheben, die Rede sein.

Bei der Herstellung einer Kette, in welcher nur die Anziehungskraft zwischen dem Wasser und der gelösten Substanz die treibende Kraft ist, waren also alle chemischen Processe auszuscheiden. Es durften nur Verschiedenheiten der Concentration vorhanden sein oder Aenderungen derselben während des Stromes eintreten. Ebenso mussten zur Eliminirung aller chemischen Wirkungen die Electroden aus demjenigen Metall bestehen, welches sich in der Lösung befand.

Zwei Gläser mit verschieden concentrirten Lösungen desselben Salzes wurden durch einen Heber verbunden und durch eine metallische Leitung mit den eben erwähnten Electroden der Kreis geschlossen. Dann beobachtete ich in allen untersuchten Fällen, bei Zink-, Kupfer-, Eisen-, Silbersalzen, der Schwefel-, Salz-, Salpeter-, Essigsäure und vielen anderen, dass die Anziehungskraft zwischen dem Salz und dem Wasser allein und ganz analog der von ihr immer getrennt betrachteten chemischen Anziehungskraft einen Strom erzeugt, der gesetzmässig, in allen Fällen übereinstimmend, in der Flüssigkeit von der verdünnteren zur concentrirteren Lösung geht.[1]) Sein Schema ist:

Zn, verdünntes $ZnSO_4$, concentrirtes $ZnSO_4$, Zn.

Dieser Strom, der in der verdünnten Lösung Metall auflöst, in der concentrirten ausscheidet, dessen Arbeit darin besteht, dass die Concentrationen sich ausgleichen, verschwindet, wenn eine Gleichmässigkeit der Concentration erreicht ist. Er ist aufzufassen als Reactionsstrom gegen die Ueberführung der Ionen, wie der Polarisationsstrom Reactionsstrom gegen den Zersetzungsstrom ist. Denn wird irgend ein Salz electrolysirt, so wird immer die Lösung an der Anode concentrirter, an der Kathode verdünnter. Meine Versuche ergeben, dass dann eine electromotorische Kraft auftritt, welche der der electrolysirenden Batterie entgegenwirkt.

Schon 1804, also 29 Jahre vor Faraday's Entdeckung der Ueberführung, hat C. F. Buchholz „eine merkwürdige

1) Vorläufige Mittheilung dieses Stromes. Naturf. Vers. München Sept. 1877. Berl. Monatsber. 8. Nov. 1877.

Digitized by Google

Absonderung von Zinn in regulinischer Gestalt aus seiner Auflösung in Salzsäure"[1]), auf welche er Wasser gegossen hatte, beobachtet, die durch den Strom bewirkt war, welcher, wie ich eben zeigte, der Reactionsstrom gegen die Wanderung der Ionen ist.

Was die weitere Literatur dieses Gegenstandes betrifft, so kann ich mich darauf beschränken, auf Hrn. G. Wiedemann's Galvanismus und ausserdem auf die Arbeit des Hrn. Bleekrode[2]) und auf die des Hrn. Paalzow[3]) zu verweisen.

Im allgemeinen durch Concentrationsunterschiede erzeugte Ströme werde ich im Folgenden kurz Concentrationsströme nennen.

Die electromotorischen Kräfte der Reactionsströme der Ueberführung, welche ich bis zu einem Fünftel Daniell beim Zinkchlorid beobachtete, mass ich nach dem von Hrn. E. du Bois-Reymond abgeänderten Poggendorff'schen Compensationsverfahren.

Bei meiner Versuchsanordnung (Taf. I Fig. 5) lieferte den Hauptstrom, dessen Zweigstrom das eine Mal die electromotorische Kraft der Concentrationskette, das andere Mal $^1/_{91}$ der eines constanten Zink-Kupfer-Elementes compensirte, ein gewöhnliches Daniell'sches Element, *D*. Um dieses, wenn nicht gemessen wurde, leicht auseinander nehmen zu können, waren neben dasselbe zwei leere Gläser gestellt, eins für die Thonzelle, das andere für den Zinkcylinder bestimmt.

Von dem Kupferpole dieses Elementes *D* ging der Hauptstrom zunächst durch den Brückendraht *ab* und dann durch den Schlüssel S_D, mittelst dessen dieser Hauptstrom geschlossen und geöffnet werden konnte, zum Zinkpole des Daniell zurück.

Der Brückendraht bestand, um feinere Ablesungen an ihm machen zu können, aus Kupfer. Waren sehr kleine electromotorische Kräfte zu beobachten, sodass nur ein sehr kleiner Theil des Daniell zur Compensation erforderlich war,

1) C. F. Buchholz, Gehlen's Journ. **3.** 1804.
2) Bleekrode, Pogg. Ann. **142.** p. 611. 1871.
3) Paalzow, Pogg. Ann. Jubelbd. p. 643. 1874.

Digitized by Google

dann schaltete ich ausserdem noch den Neusilberdraht bc der Brücke dadurch ein, dass ich in die Klemmschraube des Schlüssel S_D statt des nach b einen nach c führenden Leitungsdraht einfügte.

Bei grösseren Kräften wurde nur dieser Neusilberdraht angewandt und auf ihm abgelesen.

Zerlegen wir nämlich den Gesammtwiderstand W im Hauptstrome in den Theil zwischen Anfang und Ende der Nebenleitung w und den übrigen R, dann ist die electromotorische Kraft des Concentrationsstromes:

$$e = \frac{w}{w + R} D = \frac{1}{1 + \frac{R}{w}} D.$$

Soll der abzulesende Widerstand w für kleine Werthe von e gross werden, dann muss R gross sein, was durch Hinzufügung des Neusilberdrahtes erreicht wird. Für grössere Werthe von e wird der Bruch dadurch desto mehr der Einheit genähert, je grösser man w im Verhältniss zu R macht, wenn man w also statt am Kupferdraht am Neusilberdraht der Brücke abliest.

Die compensirende Nebenleitung dieses Hauptstromes beginnt am Anfange des Brückendrahtes a, geht zum Schlüssel S_G, mittelst dessen das Galvanometer G ein- und ausgeschaltet wird, zu diesem Galvanometer und wieder zum Schlüssel S_G, führt dann zum Pohl'schen Quecksilbercommutator C_P, von diesem durch die zu compensirende Kette zurück, um beim Schlitten S wieder im Brückendraht zu enden. Das Galvanometer, an dem ich beobachtete, hatte 20 800 Windungen. Je nach der Stellung des eben erwähnten Commutators C_P wurde das eine Mal die zu bestimmende electromotorische Kraft e der Concentrationskette k, das andere Mal eine bekannte electromotorische Kraft e_0 compensirt.

Diese Kraft $e_0 = {}^1/_{91}$ Daniell wurde in der Weise hergestellt, dass von der electromotorischen Kraft eines sehr constanten Zink-Kupfer-Elementes ${}^1/_{91}$ abgezweigt wurde.

In den Strom dieses Elements D_h wurde mittelst eines 99 Meilen Telegraphendraht haltenden Siemens'schen Stöpsel-

Digitized by Google

rheostaten *Rh*, ein Widerstand von 91 Meilen eingeschaltet und vom Anfang *A* bis Ende *E* einer dieser 91 Meilen ein Nebenstrom, auf welchem die Potentialdifferenz also sehr nahe $^1/_{91}$ Daniell betrug, abgezweigt. Dieser Strom ging zum Commutator C_P und kehrte, durch die oben beschriebene Nebenleitung des gewöhnlichen Daniell um das Galvanometer geführt, zum Commutator und nach *E* zurück.

Bei der Concentrationskette ist darauf zu achten, dass die Electroden vor jedem Versuche gut ausgeglichen sind, sodass, wenn sie in derselben Lösung sich befinden, das Galvanometer keinen Strom anzeigt. Ich stelle solche Electroden, bei denen es darauf ankommt, dass stets dieselben Stellen von der Flüssigkeit benetzt werden, jetzt leicht auf folgende Weise her. Von einem 6 cm langen und 5 mm breiten Blechstreifen werden die mittleren 4 cm mit Wachskolophoniumkitt so überzogen, dass sie vollständig (auch an den Kanten) isolirt sind. Die beiden freien, je 1 cm langen Enden werden gut gereinigt, das eine amalgamirt und an das andere eine Klemmschraube befestigt. Zwei solche Electroden werden zunächst in ein Glas mit concentrirter Lösung des Sulfates des betreffenden Metalles gestellt und der Stromkreis geschlossen.

Damit der Strom, durch welchen sich die Electroden ausgleichen, möglichst grosse Intensität habe, muss die metallische Leitung, welche die Klemmschrauben der Electroden verbindet, kurz sein; es ist daher das Galvanometer nur während der Ablesung einzuschalten. Nachdem die Electroden in der Sulfatlösung ausgeglichen sind, werden sie abgespült, getrocknet und kommen dann erst in eine concentrirte Lösung des zu untersuchenden Salzes und aus dieser, wieder in geeigneter Weise abgespült, in die verdünnten zu untersuchenden Lösungen. Hierbei ist ihre Gleichartigkeit wiederholt zu prüfen. Die erste Ausgleichung ist oft sehr zeitraubend; weitere oft schon in den verdünnten Lösungen erreichbar. Einmal ausgeglichene Electroden lasse ich daher nicht ungeschlossen und nicht lange in verschiedenen Salzlösungen stehen. Die Flüssigkeiten befanden sich meist in Gläsern von 5 cm Durchmesser und ebenso grosser Höhe;

Digitized by Google

in letzter Zeit habe ich auch U-Röhren von 15 mm Durchmesser und 6 cm Höhe angewandt. Als Heber empfehlen sich 10 mm weite Röhren mit engen, jedoch nicht capillaren Oeffnungen; dann kann man den gefüllten Heber emporheben, ohne das Flüssigkeit ausfliesst.

In den Concentrationsstrom ist noch ein Rühmkorff'scher Stromwender C_R eingeschaltet, der indessen für die in dieser Abhandlung mitgetheilten Ströme nicht in Betracht kommt.

Nach dieser Methode und mit diesen Apparaten bestimmte ich zunächst die zehn electromotorischen Kräfte zwischen je zwei von fünf Lösungen von Zinksulfat. Ich stelle in der folgenden Tabelle diese electromotorischen Kräfte zusammen, wobei die Einheit nahe 0,001 Daniell ist.

Zinksulfat.

100 Th. Lösung enthalten $ZnSO_4 + 7H_2O$	15%	30%	45%	60%
1%	18	22	28	36
15%	—	5	13	21
30%	—	—	7	17
45%	—	—	—	9

Diese Zahlen zeigen, dass eine Spannungsreihe besteht, d. h. dass es nur auf die Concentration der Endlösungen ankommt. Denn es ist z. B. die electromotorische Kraft:

zwischen 15 und 30procentiger Lösung 5,
„ 30 „ 60 „ „ 17,
„ 15 „ 60 „ „ 21.

Dieses Gesetz einer Spannungsreihe bestätigte ich dann dadurch, dass ich beispielsweise fünf Gläser, von denen das 1., 3., 5. gleich starke Lösung von 45%, das 2. stärkere von 60%, das 4. schwächere von 15% enthielt, durch vier Heber hintereinander verband. Ich tauchte die eine Electrode in Glas 1, die zweite der Reihe nach in 2, 3, 4, 5. Beim Eintauchen dieser zweiten Electrode in Glas 2 und 4 ergaben sich jedesmal Ablenkungen, von denen die eine durch die electromotorische Kraft 9 zwischen 45- und 60procentiger Lösung, die andere Ablenkung durch die Kraft 13 zwischen 45- und 15procentiger Lösung in entgegengesetzter Richtung

Digitized by Google

hervorgerufen wurde. Beim Eintauchen der zweiten Electrode in 3 und 5 erhielt ich keinen Strom, denn die Concentrationen der Endlösungen waren gleich.

Ich will hier schon erwähnen, dass zwischen die beiden Endlösungen auch irgend ein anderes Sulfat geschaltet werden kann, ohne dass sich die electromotorische Kraft ändert.

Diese Versuche machte ich auch an einer Reihe anderer Salze. So bestimmte ich die funfzehn electromotorischen Kräfte zwischen je zwei von sechs Kupfersulfatlösungen.

Kupfersulfat.

	B.	C.	D.	E.	F.
A.	10	16	21	25	27
B.	—	6	11	15	17
C.	—	—	5	9	11
D.	—	—	—	4	6
E.	—	—	—	—	2

F war eine Lösung, die in 100 Theilen 30 Theile krystallisirten Salzes ($CuSO_4 + 5H_2O$) enthielt. Von dieser Lösung waren 100 Volumentheile in E mit $33^1/_3$, in D mit 100, in C mit 300, in B mit 700, in A mit 2900 Volumentheilen Wassers versetzt.

Für Chlorzink- und für Jodcadmiumlösungen, bei denen der Gehalt an wasserfreiem Salz der concentrirtesten durch das specifische Gewicht nach den Tabellen von Hoffmann-Schädler bestimmt, und deren verdünntere durch geeignete Mischung dieser concentrirten Lösung mit Wasser hergestellt waren, ergaben sich folgende Werthe.

Chlorzink.

Anode gr $ZnCl_2$ auf 100 gr H_2O	Kathode gr $ZnCl_2$ auf 100 gr H_2O	El. Kraft in 0,001 D
1	3	18,1
3	5	8,8
5	10	12,1
10	15	8,0
15	20	5,5
20	25	6,2
25	50	24,5
50	75	26,8
75	100	24,7
100	125	27,9
125	150	30,6

Jodcadmium.

Anode gr CdJ_2 auf 100 gr Wass.	Kathode gr CdJ_2 auf 100 gr Wass.	El. Kraft in 0,001 D
1	2	4,1
2	3	3,0
3	5	4,6
5	10	6,0
10	15	4,6
15	20	3,1
20	40	10,5
40	60	8,0
60	80	7,0

Digitized by Google

Durch diese electromotorischen Kräfte ist die Arbeit der Ströme direct bestimmt.

§ 2. Theorie des Kreisprocesses, erzeugt durch den Reactionsstrom der Ueberführung und durch Verdampfung und Condensation.

Die Arbeit dieser Ströme könnte indirect gemessen werden durch die Wärmewirkungen und Volumenänderungen, die sich beim Mischen verschiedener Lösungen desselben Salzes beobachten lassen.

Hr. Helmholtz[1]) hat indessen einen Kreisprocess, bei dem die durch den Concentrationsstrom bewirkte Aenderung der ursprünglichen Concentration durch Dampfentziehung und -zuführung wieder rückgängig gemacht wird, theoretisch untersucht und so die Abhängigkeit der von mir vorher gefundenen electromotorischen Kräfte, der Hittorf'schen Ueberführungszahlen und der Dampfspannungen der Salzlösungen voneinander dargestellt, während ich mich mit der Construction eines Apparates zur Ermittelung der in Betracht kommenden geringen Dampfspannungen und mit deren Messung beschäftigte.

Nach Hrn. Hittorf's Vorgange können wir uns die Wanderung der Ionen im Wasser bei einem gewöhnlichen electrolytischen Process, also etwa der Galvanoplastik, auf folgende Art veranschaulichen.

Vor der Wanderung sei die Anordnung diese:

qw	qw	qw	qw	qw	|	qw	qw	qw	qw	qw
a	a	a	a	a	|	a	a	a	a	a
k	k	k	k	k	|	k	k	k	k	k

Hierbei bezeichne a ein Aequivalent des Anions, z. B. SO_4, k ein Aequivalent des Kations, z. B. Cu, qw die damit verbundenen q Gramm Wasser. Nachdem der electrolysirende Strom einige Zeit hindurchgeflossen, sollen sich diese a, k, qw in folgender Weise gegeneinander verschoben haben.

						qw	qw	qw	qw	qw
a	a	a	a	a	|	a	a	a	a	
		k	k	k	k	k	|	k	k	k	k	k

1) Helmholtz, Berl. Ber. 26. Nov. 1877; Wied. Ann. **3**. p. 201. 1878.

Digitized by Google

Nehmen wir das Wasser als ruhend an, und fassen wir besonders die Mitte des Wassers ins Auge, dann verhält sich im obigen Beispiel die über die Mitte fortgeführte Anzahl von Aequivalenten des Kations zu der für k und a gleichen Zahl der freigewordenen Aequivalente wie 1 : 3, die Zahl der in entgegengesetzter Richtung über die Mitte des Wassers geführten Aequivalente des Anions zur Zahl der frei gewordenen wie $(3-1):3=2:3$. Ist ein Aequivalent frei geworden, was durch die electrostatische Stromeinheit in der Zeiteinheit bewirkt wird, dann ist $^1/_3$, allgemein $1/n$ Aequivalent Kation und $1-{}^1/_3$, allgemein $1-1/n$ Aequivalent Anion übergeführt worden.

Diese Zahlen $1/n$ und $1-1/n$ nennt Herr Hittorf Ueberführungszahlen des Kations, beziehentlich des Anions.

Für den Kreisprocess betrachten wir diese relative Bewegung von a, k, qw so, dass wir das Anion, insbesondere die Mitte von a, in Ruhe annehmen. Dann haben sich in unserem Beispiel, wenn 3 k zur Kathode geführt sind, 2 qw in demselben Sinne bewegt, d. h. für 1 k, $^2/_3\,qw$: Allgemein für jedes ausgeschiedene Aequivalent sind $(1-1/n)\,q$ Gramm Wasser zur Kathode geführt worden.

Diejenigen, welche nach Herrn Hittorf über Ueberführung gearbeitet haben, wie die Herren G. Wiedemann, F. Kohlrausch und in der eben erwähnten Abhandlung Herr Helmholtz, bezeichnen die Hittorf'sche Ueberführungszahl $1/n$ mit n. Da ich mich hier letzterer Abhandlung anschliesse, werde ich auch die Ueberführungszahl (im Beispiel $^1/_3$) im Folgenden n nennen. Dann sind also, wenn ein Aequivalent, und zwar durch die Stromeinheit in der Zeiteinheit, ausgeschieden ist, $q(1-n)$ g Wasser übergeführt worden.

Wir hatten oben gesehen, dass die Arbeit des Reactionsstroms der Ueberführung, welche Arbeit wir jetzt feststellen, in Ueberführung, durch welche sich eine gleichmässige Concentration herstellt, bestand.

Durch den Concentrationsstrom (Zn, verdünntes SO_4Zn, concentrirtes SO_4Zn, Zn) ist die verdünnte Lösung concentrirter, die concentrirte verdünnter geworden. Wenn wir die

Digitized by Google

ursprüngliche Ungleichheit, deren Abnahme die erhaltene Stromarbeit entspricht, wieder herstellen wollen, dann müssen wir eine dieser erhaltenen gleiche Arbeit darauf verwenden, der concentrirten, verdünnter gewordenen Lösung das zugeführte Wasser durch Verdampfen zu nehmen und dieses Wasser der verdünnten, concentrirter gewordenen, durch Condensation zurückzugeben. Denn, indem wir den concentrirteren, stark Wasser anziehenden Theilen, deren Dampf geringeren Druck, mithin grösseres Volumen hat, Dampf entziehen und diesen Dampf den verdünnteren, schwach Wasser anziehenden Theilen, deren Dampf stärkeren Druck, daher kleineres Volumen hat, zuführen, leisten wir Arbeit.

Für 1 gr Wasser beträgt diese Arbeit unter der Annahme, dass die Wasserdämpfe bei den Temperaturen der Untersuchung bis zu 30° dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze folgen, wenn p den Druck des gesättigten Dampfes über der Lösung, V das Volumen eines Grammes Dampf bei diesem Druck bezeichnet:

$$\int_k^a V dp.$$

Die Grenzen a, k sollen andeuten, dass von der verdünnten Lösung an der Anode bis zu der concentrirten an der Kathode zu integriren ist, welche Endlösungen — dies sei hier wiederholt — die Grösse der electromotorischen Kraft bedingen.

Für $q(1-n)$ gr Wasser, welche, wie wir oben sahen, durch die Stromeinheit übergeführt werden, beträgt diese Arbeit der Verdampfung und Condensation demnach:

$$\int_k^a q.(1-n) V dp.$$

Nun ist andererseits die Arbeit des Concentrationsstromes, wie die jedes electrischen Stromes, in der Zeiteinheit gleich dem Producte aus Intensität in Potentialdifferenz:

$$J(P_k - P_a);$$

also die der Stromeinheit $P_k - P_a$.

Für die Arbeit dieser electrostatischen Stromeinheit haben wir mithin die Beziehung:

Digitized by Google

$$P_k - P_a = \int_k^a q(1-n)\,V dp$$

und demnach für die Arbeit der electromagnetischen Einheit (gr $^1/_2$ cm $^1/_2$ sec^{-1}), wenn $\mathfrak{E}$ das Verhältniss dieser beiden Einheiten ist:

$$\mathfrak{E}(P_k - P_a) = \mathfrak{E}\int_k^a q(1-n)\,V dp.$$

Bezeichnen wir die electromotorische Kraft eines Daniell'schen Elements in electromagnetischem Maass mit:

$$\mathfrak{A}_D = 109\,540\,000\,\frac{\mathrm{cm}^{\frac{3}{2}}\,\mathrm{g}^{\frac{1}{2}}}{\mathrm{sec}^2}$$

nach den Bestimmungen des Hrn. F. Weber und die von mir beobachteten electromotorischen Kräfte, deren Einheit 0,001 D ist, mit A, so wird:

$$(1) \qquad A\,\frac{\mathfrak{A}_D}{1000} = \mathfrak{E}(P_k - P_a) = \mathfrak{E}\int_k^a q(1-n)\,V dp.$$

Diese Gleichung zeigt die Abhängigkeit der electromotorischen Kraft des Reactionsstroms der Ueberführung, der Ueberführungszahl und der Dampfspannung so von einander, dass wir, wenn zwei derselben gegeben sind, den Werth der dritten berechnen können.

§. 3. Methode und Apparat zur Bestimmung geringer Dampfspannungen. Messungen dieser bei wässerigen Salzlösungen.

Zur Ermittelung der noch nicht bestimmten Grössen dieser Dampfspannungen der wässerigen Lösungen der in Betracht kommenden Metallsalze habe ich einen Apparat construirt, mit dem sich aber nicht nur diese, sondern die Dampfspannungen irgend einer Flüssigkeit bestimmen lassen.

Princip des Apparats: (Taf. I Fig. 6) Zwei Manometer, von denen das eine m mit Wasser, das andere M mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt ist, werden durch ein T-Rohr verbunden. Der dritte Arm dieses T-Rohrs führt zur Luftpumpe. Es sei bis auf einen geringen Ueberdruck der äusseren Luft evacuirt. Das Wasser befinde sich zwischen den Niveaux n_a und n_i, die der Salzlösung seien N_a und N_i.

Digitized by Google

Die beiden mit einander und mit der Luftpumpe verbundenen Räume der beiden Manometer zwischen den Niveaux N_i und n_i nenne ich innere Räume, die abgeschlossenen Räume über N_a und n_a äussere.

Dann hält, da sich die gleichen und entgegengesetzten Drucke auf die inneren Niveaux beider Flüssigkeiten N_i und n_i aufheben, der Druck der Säule Salzlösung zwischen N_a und N_i plus der Spannung des Dampfes über dem äusseren Niveau der Lösung das Gleichgewicht dem Druck der Säule Wasser zwischen n_a und n_i plus der Spannung des Dampfes über dem äusseren Niveau des Wassers. So viel der Druck jener Säule Salzlösung grösser ist, als der Druck dieser Säule Wasser, um so viel ist die Spannung des Dampfes über der Salzlösung kleiner, als die des Dampfes über reinem Wasser.

Beschreibung des Apparates. Der Apparat, mit welchem ich zuerst beobachtete, bestand aus den beiden Manometern, welche beide mittelst Schliffstücke durch ein Gabelrohr — an Stelle des T-Rohrs — verbunden waren. Der dritte Arm des Gabelrohrs führte zur Luftpumpe und trug einen Hahn. Der Evacuirung wegen war jedes der Manometer mit drei Hähnen versehen, und zwar befand sich oberhalb des inneren Niveau (Taf. I, Fig. 6) einer derselben, die beiden anderen oberhalb des äusseren Niveau. Die Schenkel des Manometers waren in Millimeter von gleichem Nullpunkt aus getheilt. Die Länge des äusseren Schenkels jedes der Manometer von der Biegung bis zum unteren der beiden Hähne betrug 500 Millimeter. Der obere Hahn war um etwa 100 Millimeter vom unteren entfernt. Die innere Weite der Manometerrohre war über 10 Millimeter.

Um dem Dampfe oberhalb der beiden äusseren Niveaux gleiche Temperatur zu geben, wird der Apparat bis über die unteren Hähne der äusseren Rohre unter Wasser gesetzt. Damit die beiden Manometer sich bei der Ablesung nicht decken, sind die Schenkel des Gabelrohrs ungleich lang.

Das Lumen dieses Gabelrohrs ist eng, ein bis zwei Millimeter, um ein Ueberdestilliren des Dampfes vom Wasser zur Lösung zu erschweren. Dieses Ueberdestilliren wird aber hauptsächlich verhindert durch die zwischen den inneren Ni-

Digitized by Google

veaux befindliche Luft. Falls es sich einmal störend erweisen sollte, was bei meinen Versuchen nicht der Fall war, so wäre es nur nöthig, die Hähne an den inneren Rohren, nachdem sie ganz kurze Zeit geöffnet waren, und Gleichgewicht eingetreten ist, wieder zu schliessen.

Ich evacuire in derselben Weise, wie bei meinen Versuchen „über die Torricelli'sche Leere“[1]). Es wird zuerst bis zum oberen Hahn des äusseren Rohres ausgepumpt, dann der untere geschlossen, sodass zwischen beiden Hähnen sich ein Vacuum befindet, in welches ich die aus der Flüssigkeit aufsteigenden Luftblasen einlassen kann. Der vollkommneren Evacuirung wegen nehme ich dann die ausgepumpte Manometerröhre, nachdem sämmtliche Hähne geschlossen sind, von dem Gabelrohr und koche aus, indem ich die Röhre geneigt in eine Schale erwärmten Wassers tauche. So kann ich die Luft so gut entfernen, dass die ganze Säule von 500 mm Länge haftet und selbst bei starker Erschütterung der Röhre nicht herabfällt. Ich hatte Gelegenheit, meine eben angeführten Beobachtungen zu wiederholen: Ist alle Luft entfernt, dann haftet die Flüssigkeit am Manometer, und haftet sie nicht, dann ist Luft vorhanden.

Um diese geringen Spuren von Luft, so gut es ging, oft und leicht entfernen und bei Beobachtungsreihen immer verschieden auf die beiden Manometer vertheilen zu können, habe ich dem Apparat für die Bestimmung der Dampfspannung der Salzlösungen eine etwas abgeänderte Form (Taf. I, Fig. 7) gegeben[2]), bei welcher auch die äusseren, also alle Räume mit einander und mit der Luftpumpe communiciren können. Bei dieser Abänderung hatte ich ursprünglich auch die Absicht, die beiden äussern Räume, oberhalb N_a und n_a, vor dem Evacuiren in Verbindung zu setzen, sodass nach demselben der geringe Rückstand von Luft in beiden wieder getrennten Räumen gleichen Druck ausübte.

Die beiden Schenkel jeder Manometerröhre sind hier auch oben verbunden, sodass die Röhre ein Rechteck bildet,

1) J. Moser, Pogg. Ann. **160.** p. 138. 1877.
2) Gefertigt von Hrn. F. Müller. Berlin, Leipziger Strasse 22.

Digitized by Google

von dessen oberer kleiner Seite eine Röhre zum Gabelrohr führt. Nahe der oberen Umbiegung ist jeder Schenkel durch einen Hahn H_i, H_a, h_i, h_a abzuschliessen. Die Röhren stehen in einem grossen Glasgefäss mit Wasser, dessen Temperatur regulirt werden kann, nahe hintereinander, um gleiche Temperatur in ihnen zu erzielen, und seitlich, der Ablesung wegen, so verschoben, dass die Schenkel des einen Manometers in den Zwischenraum des anderen fallen. Die Luft wird ebenfalls durch abwechselndes Auspumpen und Kochen entfernt, was mit Hülfe einer Wasserluftpumpe geschehen kann. Nachdem evacuirt ist, wird der Hahn H, dann alle Hähne geschlossen, bis auf H_i. Durch Eintritt von wenig Luft steigt das Niveau N_a bis H_a. Man schliesse H_i und öffne darauf H_a. Das Niveau N_a sinkt, aber nicht zum ursprünglichen Stande, denn über N_i ist Luftdruck. Durch Drehung des Kolbens der Pumpe wird jetzt N_a etwa 1 mm über H_a gehoben, dann H_a geschlossen. Ebenso verfährt man mit dem anderen Manometer, setzt beide darauf durch Oeffnen der Hähne H_i und h_i in Verbindung und gibt durch Bewegung des Kolbens der Pumpe den Flüssigkeitssäulen geeignete Höhen und schliesst H. Es muss so gut evacuirt sein, dass bei diesem Einstellen der Niveaux mit der Stiefelluftpumpe, die übrigens auch hier durch eine Wasserluftpumpe ersetzt werden kann, keine Luftblasen aus den oberen Schichten aufsteigen.

Vor dem Ablesen der Niveauxstände mittelst Kathetometers ist darauf zu achten, dass die Menisken gut und gleichmässig ausgebildet sind.

Damit dies der Fall ist, müssen die Röhren sehr gut gereinigt sein, was ich durch abwechselndes Ausspülen mit Aether, Salpetersäure und Wasser erreiche.

Um den Apparat in dieser Form zu füllen, muss er evacuirt werden; um ihn zu entleeren, werden die Hähne herausgenommen. Diese sind nach der Füllung zu fetten. Mit dieser Form des Apparates sind die unten mitgetheilten Bestimmungen gemacht.

Erwähnen will ich noch, dass sich für schnelle, aber nur angenäherte Bestimmungen der Apparat so ändern lässt, dass nur das Wassermanometer in Anwendung käme und

Digitized by Google

statt des zweiten Manometers ein Glaskölbchen, welches die zu untersuchende Lösung in geringer Menge oder überhaupt einen die Dampfspannung vermindernden Körper enthält. Bei völliger Entfernung der Luft gibt dann die Differenz der beiden Niveaux des Wassermanometers die Abnahme der Dampfspannungen.

Von den Messungen, die ich in grosser Zahl mit dem Apparate anstellte, um zunächst die Beziehungen wieder aufzufinden, die Herr Wüllner zwischen dem Salzgehalt, der Temperatur und dem Dampfdruck beobachtet hatte, wurden die ersten am Zinkchlorid gemacht. Wie dieses Salz, wie wir oben sahen, starke electromotorische Kräfte bis $^1/_5$ Daniell liefert, so vermindert auch eine Lösung die 150 gr $ZnCl_2$ auf 100 gr Wasser enthält, bei 20° C. die Dampfspannung um über 160 mm Wasser, also bis $^1/_3$ der des reinen Wassers, vermehrt also das Volumen des Dampfes auf das Dreifache.

Für Chlorzinklösungen, die je 25, 50, 75, 100, 125 g $ZnCl_2$ auf 100 g Wasser enthielten, fand ich bei 20,2° C. folgende Werthe der Verminderung in mm Wasser:

Chlorzink.

25 %	50 %	75 %	100 %	125 %
19,4	40,2	69,9	101,8	133,9
19,2	39,5	69,5	101,7	133,2
19,8	39,8	70,2	102,1	—
Im Mittel 19,50	39,83	69,87	101,9	133,6

Diese Zahlen wurden an einer Theilung, die den Röhren eingeätzt war, abgelesen. Die folgenden Beobachtungen, bei denen ich nur das Mittel aus mehreren mittheile, machte ich mittelst eines Kathetometers. Ich fand bei 30° C. — dies war die Temperatur des die Manometer umgebenden Wassers — für die folgenden Salze:

Jodcadmium.

Gehalt g CdJ_2 auf 100 g H_2O	Verminderung in mm Wasser bei 30° C.
10	2,6
20	4,0
40	9,7
80	21,0

Digitized by Google

Zinksulfat.		Kupfersulfat.	
Gehalt g $ZnSO_4$ auf 100 g H_2O	Verminderung in mm Wasser bei 30° C.	Gehalt g $CuSO_4$ auf 100 g H_2O	Verminderung in mm Wasser bei 30° C.
25	13,4	25	12,0
50	39,9	—	—

Der Verlauf dieser Werthe stimmt mit dem der von Hrn. von Babo und Hrn. Wüllner für andere Salze gefundenen überein. In folgender Tabelle stelle ich für jedes der von Hrn. Wüllner untersuchten Salze die Verminderungen verschiedener Concentrationen bei einer constanten und zwar möglichst hohen unter den Temperaturen, bei denen er beobachtete, zusammen.

			Quecks.		Quecks.
NaCl	100,5° C.	10 %	44,90 mm	20 %	92,41 mm
Na_2SO_4	100,6 „	10 „	18,66 „	25 „	45,67 „
$NaNO_3$	100,3 „	10 „	27,28 „	30 „	79,07 „
KCl	100,3 „	10 „	30,78 „	20 „	61,90 „
K_2SO_4	100,8 „	5 „	9,50 „	10 „	18,10 „
KNO_3	97 „	10 „	16,51 „	30 „	48,25 „
$NiSO_4$	99,3 „	10 „	13,20 „	20 „	25,90 „
CaN_2O_6	69,4 „	20 „	14,41 „	40 „	28,05 „
Na_2HPO_4	81,6 „	12,5 „	11,00 „	25 „	21,50 „
Na_2O	69,36 „	10 „	16,554 „		
		20 „	35,605 „		
		30 „	56,401 „		
K_2O	72,05 „	10 „	12,146 „		
		20 „	24,787 „		
		30 „	44,500 „		
		40 „	62,384 „		
		49 „	78,695 „		
$CaCl_2$	99,3 „	7,5 „	23,000 „		
		15 „	53,948 „		
		30 „	133,514 „		
Rohrzucker	100,9 „	50 „	23,76 „		
		150 „	79,85 „		

Die von Hrn. von Babo und Wüllner beobachteten Werthe, und in Uebereinstimmung mit diesen die von mir gefundenen ergeben, dass bis zu einem gewissen Grade der

Digitized by Google

Verminderung diese dem Salzgehalt einfach proportional gesetzt werden kann. Erst bei verhältnissmässig grösseren Verminderungen, welche sich bei den concentrirteren Lösungen derjenigen Salze zeigen, die in grosser Menge im Wasser löslich sind, wachsen die Verminderungen stärker, als im einfachen Verhältniss mit dem Salzgehalt.

Herr Wüllner hat, um das von Hrn. v. Babo aufgestellte Gesetz, dass die Verminderungen einfach proportional dem Salzgehalt sind, beizubehalten, in den Fällen, in welchen sich stärkere Verminderungen und mit diesen stärkere Abweichungen zeigen, diese Abweichungen dadurch erklärt, dass beim Natron das vierfache, beim Kali das fünffache, beim Chlorcalium das sechsfache Hydrat als gelöstes Salz zu betrachten sei. Beim Zucker hingegen macht er zur Erklärung der stärkeren Abweichung die Annahme, dass eine chemische Zersetzung stattgefunden habe.

Für die weitere Untersuchung des Kreisprocesses kommt es jedoch nur auf die durch die Beobachtungen festgestellte Thatsache an: Wir sind bis zu einer gewissen, durch die Beobachtung zu bestimmenden Grenze berechtigt, die Abnahme der Dampfspannung $p_0 - p$, dem Salzgehalt einfach proportional, also den mit einem Gramm Salz verbundenen S Grammen Wasser und den mit einem Aequivalent Salz verbundenen q Grammen Wasser umgekehrt proportional zu setzen, zu schreiben:

(2) $$p_0 - p = \frac{B}{S} = \frac{b}{q}$$

und:

(3) $$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{1}{S} \cdot \frac{B}{p_0} = \frac{1}{q} \frac{b}{p_0}.$$

§ 4. Vergleichung der Versuche und der Theorie.

Aus dieser eben experimentell erhaltenen Beziehung:

(2) $$p_0 - p = \frac{b}{q}$$

folgt: $$dp = b \frac{dq}{q^2}.$$

Diesen Werth von dp setzen wir in die Gleichung (1) p. 72 ein, dann wird dieselbe:

Digitized by Google

$$A\frac{\mathfrak{A}_D}{1000} = \mathfrak{E}b\int_k^a (1-n)\, V\frac{1}{q}\,dp.$$

Unter der Annahme, dass bei den geringen Dampfspannungen, bis bei 30° C., die Wasserdämpfe das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz befolgen, wird:

$$V = \frac{V_0 p_0}{p},$$

wenn p_0 den Druck des gesättigten Dampfes über reinem Wasser und V_0 das Volumen eines Grammes dieses Dampfes bezeichnet. Nehmen wir für p den aus 2 sich ergebenden Werth:

$$p_0 - \frac{b}{q},$$

so bekommen wir:

$$A\frac{\mathfrak{A}_D}{1000} = \mathfrak{E}b\, V_0 p_0 \int_k^a (1-n)\frac{1}{p_0 - \frac{b}{q}}\cdot\frac{dq}{q},$$

wofür wir auch schreiben können:

$$A\frac{\mathfrak{A}_D}{1000} = \mathfrak{E}b\, V_0 p_0 \int_k^a (1-n)\frac{1}{p_0 - \frac{B}{S}}\cdot\frac{dS}{S}$$

$$= \mathfrak{E}b\, V_0 \int_k^a (1-n)\frac{1}{S - \frac{B}{p_0}}\,dS.$$

Nach 2 ist aber:

$$b = q(p_0 - p),\ \mathfrak{E}b = \mathfrak{E}q(p_0 - p);\ \text{also:}$$

$$(4)\qquad A\frac{\mathfrak{A}_D}{1000} = \mathfrak{E}q\frac{p_0 - p}{p_0}p_0\, V_0\int_k^a (1-n)\frac{1}{S - \frac{B}{p_0}}\,dS.$$

Der Werth von $\mathfrak{E}q$ ergibt sich auf folgende Weise: q war die Anzahl der Gramme Wasser, welche mit der durch die electrostatische Einheit zersetzten Salzmenge verbunden war. Mit der $\mathfrak{E}$fachen, durch die electromagnetische Einheit zersetzten Salzmenge ist die $\mathfrak{E}$fache Wassermenge, also $\mathfrak{E}q$ g Wasser verbunden. Die durch die electromagnetische Einheit (gr $^{\frac{1}{2}}$ cm $^{\frac{1}{2}}$ sec^{-1}) zersetzte Salzmenge beträgt,

Digitized by Google

da nach Hrn. Bunsen die durch diese Einheit zersetzte Wassermenge in 1 sec 0,000 927 05 gr ist:

$$0{,}000\,927\,05\,\frac{M}{H_2O}\ \text{gr},$$

wenn M/H_2O das Verhältniss der Moleculargewichte, also M für $CuSO_4$ 159,5 und H_2O das des Wassers, also 18 bedeutet. Mit diesen Grammen Salz sind $\mathfrak{E}q$ gr Wasser, mit 1 gr Salz S gr Wasser verbunden. Es ist also:

$$\mathfrak{E}q = 0{,}000\,927\,05\,\frac{M}{H_2O}\,S.$$

Die Verminderung der Dampfspannung bestimmt sich also aus 4, wenn die Ueberführungszahlen und die electromotorischen Kräfte der Concentrationsströme bekannt sind, durch die Gleichung:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{A\,\frac{\mathfrak{A}_D}{1000}}{0{,}000\,927\,05\,\frac{M}{H_2O}\,S\,p_0\,V_0 \int_k^a (1-n)\,\frac{1}{S-\frac{B}{p_0}}\,dS}.$$

Für ein und dasselbe Salz muss:

$$\frac{1}{A}\int_k^a (1-n)\,\frac{1}{S-\frac{B}{p_0}}\,dS = \text{const.}$$

sein, weil dann alle anderen Factoren dieser Gleichung und das Product $(p_0-p)/p_0 \,.\, S = B/p_0 = \varepsilon$ nach 3 ebenfalls constant ist. Diese Grösse, welche wir mit ε bezeichnet haben, wird in vielen Fällen gegen S zu vernachlässigen sein.

Zur Berechnung des Integrals ist die Ueberführungszahl $1-n$ als Function der lösenden Wassermenge S darzustellen. Dies habe ich durch die empirische Formel:

$$1-n = \alpha + \frac{\beta}{\gamma + S},$$

deren Constanten ich für jedes untersuchte Salz aus den Beobachtungen Hittorf's bestimmte, gethan und dadurch eine für das Intervall der von ihm beobachteten Werthe hinreichende Darstellung dieser erhalten.

Dann wird:

Digitized by Google

$$\frac{1}{A}\int_k^a (1-n)\frac{1}{S-\frac{B}{p_0}}dS = \frac{1}{A}\int_k^a \left(\alpha+\frac{\beta}{\gamma+S}\right)\frac{1}{S-\varepsilon}dS$$

$$= \frac{1}{A}\left\{\left(\alpha+\frac{\beta}{\gamma+\varepsilon}\right)\log\frac{S_a-\varepsilon}{S_k-\varepsilon} - \frac{\beta}{\gamma+\varepsilon}\log\frac{S_a+\gamma}{S_k+\gamma}\right\}\frac{1}{\log e}.$$

Setzt man:

$$\frac{1}{A}\left\{\left(\alpha+\frac{\beta}{\gamma+\varepsilon}\right)\log\frac{S_a-\varepsilon}{S_k-\varepsilon} - \frac{\beta}{\gamma+\varepsilon}\log\frac{S_a+\gamma}{S_k+\gamma}\right\} = \eta,$$

so müsste η constant sein.

Es wird dann:

$$\frac{p_0-p}{p_0} = \frac{\frac{\mathfrak{A}_D}{1000}\log e}{0{,}000\,927\,05\,\frac{M}{18}Sp_0V_0}\cdot\frac{1}{\eta}.$$

Berechnet man die Verminderung für die einprocentige Lösung, so ist: $S = 100$.

Die Spannung des Wasserdampfes über reinem Wasser beträgt nach Regnault bei 20° C. 23,65 gr auf ein Quadratcentimeter, also in absolutem Kraftmaass, wenn die Constante der Erdschwere $g = 981$ cm/sec² ist:

$$p_0 = 23201\,\frac{\text{gr}}{\text{cm sec}^2}.$$

Das Volumen von 1 gr Wasserdampf bei 20° C. ist:

$$V_0 = 58704\,\text{cm}^3,$$

und, wie wir schon oben sahen:

$$\frac{\mathfrak{A}_D}{1000} = 109\,540\,\frac{\text{cm}^{\frac{3}{2}}\,\text{gr}^{\frac{1}{2}}}{\text{sec}^2}.$$

Es wird also der Factor von $1/\eta$ allgemein:

$$0{,}006\,781\,9\cdot\frac{1}{M};$$

mithin für die einprocentige Lösung irgend eines Salzes:

$$\frac{p_0-p}{p_0} = 0{,}006\,781\,9\,\frac{1}{M\eta}.$$

Jodcadmium.

Die in der folgenden Tabelle I eingeklammerten Werthe von $1-n$ sind bei der Berechnung der Interpolationsformel:

$$1-n = \alpha+\frac{\beta}{\gamma+S}$$

Digitized by Google

zu Grunde gelegt und aus ihnen:

$$\alpha = 0{,}378, \qquad \beta = 26{,}007, \qquad \gamma = 28{,}01$$

bestimmt worden. Nach dieser Formel wurden die beiden anderen Werthe berechnet und neben die von Hrn. Hittorf beobachteten gesetzt.

Tabelle I.

S	$1-n$ beobachtet	$1-n$ berechnet	S	$1-n$ beobachtet	$1-n$ berechnet
166,74	0,613	0,501	4,28	1,140	1,161
69,60	0,642	(0,642)	3,04	1,192	(1,192)
18,12	0,931	(0,931)	1,83	1,258	1,224

Mit Hülfe dieser Darstellung von $1-n$ als Function von S ist das Integral berechnet worden. Der Werth von ε ergibt sich aus den Beobachtungen zu 0,05, er könnte daher gegen S vernachlässigt werden.

Das Integral ist dann durch A dividirt und auf diese Weise der Werth der Constanten η der folgenden Tabelle II erhalten. Mit dem Mittelwerth dieses $\eta = 0{,}0448$ sind die berechneten A hergestellt worden.

Tabelle II.

S_a	S_k	A beob.	A ber.	η
100	50	4,1	4,3	0,0471
	33,33	7,1	7,0	0,0444
	20	11,7	11,5	0,0441
	10	17,7	18,1	0,0458
	6,67	22,3	22,4	0,0450
	5	25,4	25,6	0,0451
	2,5	35,9	33,5	0,0418
			Im Mittel	0,0448

Die grössten Abweichungen vom Mittel zeigen die erste und letzte Reihe der Tabelle; das kommt daher, dass hier der Verlauf der durch die Interpolationsformel dargestellten Werthe ein anderer als der der von Hrn. Hittorf beobachteten zu werden beginnt.

Wenn man mit diesem Mittelwerthe von η die Verminderung der Dampfspannung für eine einprocentige Lösung berechnet, so findet man:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = 0{,}00041\,.$$

Digitized by Google

Andererseits ergibt sich aus den oben mitgetheilten Verminderungen:

von 2,6 mm für die 10procentige Lösung 0,26 mm
„ 4,0 „ „ „ 20 „ „ 0,20 „
„ 9,7 „ „ „ 40 „ „ 0,24 „
„ 21,0 „ „ „ 80 „ „ 0,26 „

für die einprocentige, d. h. im Mitttel:

$$0{,}24 \text{ mm} \quad \text{und} \quad \frac{p_0 - p}{p_0} = 0{,}00056.$$

Zinksulfat.

Aus den Beobachtungen des Hrn. Hittorf:

S	n
267,16	0,636
4,052	0,760
2,524	0,778

bestimmen sich die Constanten der Interpolationsformel:

$$\alpha = 0{,}634, \quad \beta = 1{,}470, \quad \gamma = 7{,}616.$$

Aus den Beobachtungen der Dampfspannung ergibt sich $\varepsilon = 0{,}125$, sodass wir in derselben Weise wie beim Jodcadmium die folgende Tabelle aufstellen können.

S_a	S_k	A beob.	A ber.	η
163	34,625	10,7	10,8	0,0411
	10,889	18,9	19,4	0,0417
	4,994	25,1	25,6	0,0415
	2,963	31,9	30,0	0,0384

Als Mittelwerth für η findet sich:

$$\eta = 0{,}04067,$$

mit dessen Hülfe die berechneten A hergestellt sind. Ebenso finden wir mittelst desselben für die Verminderung der Dampfspannung der einprocentigen Lösung:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = 0{,}00104,$$

und, in guter Uebereinstimmung damit, aus der Beobachtung der Dampfspannung von 13,4 mm für die 25procentige Lösung bei 30° C.:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = 0{,}00125$$

für die Lösung von ein Procent.

Digitized by Google

Kupfersulfat.

Hier bestimmt sich aus den eingeklammerten Werthen der folgenden Tabelle die Interpolationsformel so, dass:

$$\alpha = 0{,}636, \qquad \beta = 0{,}822, \qquad \gamma = 2{,}99$$

wird. Mit dieser Formel ist der vierte Werth der Tabelle berechnet.

S	$1-n$ beob.	$1-n$ ber.
148,3—39,67	0,644	(0,644)
18,08	0,675	(0,675)
9,56	0,712	0,701
6,35	0,724	(0,724)

Die Beobachtung ergibt $\varepsilon = 0{,}116$.

Ebenso wie beim Jodcadmium und Zinksulfat ist unter Benutzung dieser Formel die Tabelle II aufgestellt.

S_a	S_k	A beob.	A ber.	η
128,5	4,208	27	27,3	0,037
	6,352	25	23,8	0,035
	8,496	21	21,3	0,038
	17,07	16	15,6	0,036
	34,22	10	10,4	0,038
			Im Mittel	0,0368

Der Mittelwerth von η ergibt für die Verminderung der Dampfspannung der einprocentigen Lösung:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = 0{,}00112.$$

Die Beobachtung der Dampfspannung der 25procentigen Lösung liefert unmittelbar:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = 0{,}00116.$$

Chlorzink.

Innerhalb der Concentrationen, für welche ich bei Chlorzinklösungen die oben mitgetheilten electromotorischen Kräfte beobachtet habe, ist nur eine Ueberführungszahl von Hrn. Hittorf, und zwar:

$$\text{für } S = 2{,}77, \qquad 1 - n = 1{,}08$$

festgestellt. Aus diesem Werthe, aus der electromotorischen Kraft:

$A = 24{,}5$ zwischen den Lösungen, deren $S = 4$ und $S = 2$,

Digitized by Google

und aus dem durch die Dampfspannungen bestimmten $\varepsilon = 0{,}33$ berechnet sich: $\eta = 0{,}0134$,
und hieraus für die einprocentige Lösung:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = 0{,}0037,$$

während die oben mitgetheilten Beobachtungen der Dampfspannungen der 25- und 50procentigen Lösungen:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = 0{,}0033$$

ergeben.

In diesen untersuchten Fällen sind daher Theorie und Versuch in recht guter Uebereinstimmung, sodass dieser jene bestätigt, jene diesen in befriedigender Weise erklärt.

Berlin, Juli 1878.

VIII. *Ueber die electromagnetische Drehung der Polarisationsebene der strahlenden Wärme in festen und flüssigen Körpern; von Leo Grunmach.*

§ 1. Einleitung.

Die aus der Undulationstheorie gefolgerte Identität des Lichtes mit der strahlenden Wärme ist seit dem von Melloni gelieferten Nachweis der Existenz der letzteren in rascher Aufeinanderfolge für die Reflexion, Brechung, Dispersion und Polarisation experimentell bestätigt worden. Es lag daher nahe, dass unmittelbar nach Faraday's berühmter Entdeckung der „Magnetisirbarkeit des Lichtstrahls" der analoge Versuch auch für die strahlende Wärme ausgeführt wurde. Wartmann [1]) leitete die von einer Locatelli'schen Lampe gelieferten, durch eine Glimmersäule polarisirten Wärmestrahlen durch ein zwischen den Polen eines kräftigen Electromagnets befindliches Steinsalzprisma und durch eine zweite Glimmersäule, deren Schwingungsebene gegen die der ersteren unter einem Winkel von 90° gekreuzt war, auf eine Thermosäule, welche mit einem in beträchtlicher Entfernung vom Electromagnet

1) Wartmann, Compt. rend. **22.** p. 745. 1846. Pogg. Ann. **71.** p. 573. 1847.

Digitized by Google

aufgestellten Galvanometer verbunden war. Er bemerkte, dass die Galvanometernadel, welche unter dem Einflusse der durch die Glimmersäulen nicht aufgehaltenen Wärmestrahlen eine constante Ablenkung zeigte, ihre Stellung veränderte, so oft er den Strom wirken liess, woraus er auf eine Drehung der Polarisationsebene der strahlenden Wärme durch den Magnet glaubte schliessen zu können. Der Versuch wurde bald nach seiner Mittheilung mehrfach in Paris wiederholt, jedoch ohne Erfolg. Im Jahre 1849 gaben de la Provostaye und Desains[1]) der Wartmann'schen Versuchsanordnung eine nicht unwesentliche Modification, indem sie statt des Lampenlichts Sonnenlicht und statt der Glimmersäulen als Polarisationsapparate zwei achromatisirte Kalkspathprismen anwandten, die so aufgestellt wurden, dass ihre Hauptschnitte einen Winkel von 45° mit einander bildeten. Die Thermosäule war von dem Ruhmkorff'schen Electromagnet, zwischen dessen Polen sich ein Flintglasstück von 38 mm Dicke befand, um 4 Meter entfernt, das Galvanometer noch etwas weiter. Bei Schliessung des von einer starken galvanischen Batterie gelieferten magnetisirenden Stromes in der einen oder anderen Richtung wurde der Ausschlag der durch den Thermostrom bereits abgelenkten Nadel vermehrt oder vermindert, und man glaubte sich genügend vergewissert zu haben, dass diese Wirkung nicht etwa einem durch den magnetisirenden Strom hervorgerufenen Inductionsphänomen oder einer directen Einwirkung des Electromagnets auf die Galvanometernadel zuzuschreiben war. Allein die Versuche dieser beiden ausgezeichneten Forscher zeigen weder unter sich eine befriedigende Uebereinstimmung, noch erscheinen sie ganz einwurfsfrei, da die Innehaltung von Vorsichtsmaassregeln vermisst wird, deren Berücksichtigung zum sicheren Nachweis relativ so geringer Wirkungen, wie der beobachteten, unerlässlich ist. Es liegen zwei unabhängige, aus einer nicht sehr grossen Anzahl von Einzelbeobachtungen bestehende Beobachtungsreihen vor, bei denen der magnetisirende Strom das eine Mal von einer Batterie von 50 Muncke'schen, das andere Mal

1) de la Provostaye u. Desains, Ann. de chim. et de phys. (3) **27.** p. 232. 1849.

Digitized by Google

von 30 Bunsen'schen Elementen geliefert wurde, und bei denen die durch den Thermostrom allein hervorgebrachten mittleren Galvanometerablenkungen 20, resp. 12 Scalentheile betrugen. Die bei Schliessung des magnetisirenden Stromes beobachteten Ablenkungen waren im ersten Falle im Mittel 2°, wobei noch zu bemerken ist, dass die Unsicherheit der Einzelbeobachtung die Hälfte dieses Betrages erreichte und sogar überschritt, im zweiten Falle dagegen 3° Wenn nun die beobachteten Werthe schon an und für sich nicht beträchtlich sind, und wenn ferner die verhältnissmässig bedeutende Verschiedenheit ihrer Grösse im Vergleich zu den in beiden Fällen hindurchgelassenen Quantitäten polarisirter Wärmestrahlen (20:2 und 12:3) sich sehr schwer erklären lässt, da nähere Angaben über die Grösse der magnetischen Kräfte fehlen, so ist bei diesen Versuchen das wesentliche Erforderniss nicht genügend berücksichtigt, dass unmittelbar vor dem Schliessen und unmittelbar nach dem Oeffnen des magnetisirenden Stromes die durch den Thermostrom allein hervorgebrachte Ablenkung der Galvanometernadel zu beobachten und in Rechnung zu ziehen ist, und dass eine lineare Interpolation zwischen den beiden so erhaltenen Werthen nur dann statthaft ist, wenn ihre Differenz im Vergleich zu der durch die Erregung des Magnets hervorgebrachten Ablenkung genügend klein ist, um in das Bereich der zufälligen und unvermeidlichen Beobachtungsfehler zu fallen. Hält man diese Vorschrift nicht inne, so kann der beobachtete Effect durch die Veränderlichkeit der Intensität des Thermostroms leicht verdeckt und illusorisch gemacht werden, denn selbst bei heiterstem Himmel kann während einer Minute die Intensität der von der Sonne gelieferten, auf die Thermosäule fallenden Wärmestrahlen in der Weise variiren, dass dadurch, vorausgesetzt, dass man es mit genügend empfindlichen Instrumenten zu thun hat, eine Schwankung der Galvanometerablenkung um einige Skalentheile bedingt ist.

Die mitgetheilten Versuche sind meines Wissens die einzigen, welche in der physikalischen Literatur über diesen

Digitized by Google

interessanten und für den Zusammenhang der Licht, Wärme- und electrischen Erscheinungen wichtigen Gegenstand vorliegen; ich habe es daher für wünschenswerth gehalten, eine ausgedehnte Untersuchung hierüber mit vollkommeneren Hülfsmitteln und unter Vermeidung, resp. Berücksichtigung aller möglichen Fehlerquellen auszuführen, und es ist mir nach vielen, zum Theil sehr mühevollen, Vorversuchen gelungen, nicht nur die electromagnetische Drehung der Polarisationsebene der strahlenden Wärme in mehreren festen und flüssigen Körpern unwiderleglich nachzuweisen, sondern auch die Abhängigkeit der Grösse dieser Drehung von der Natur der Substanz, von der Intensität der auf sie wirkenden galvanischen Ströme, resp. magnetischen Kräfte, von der Länge der durchstrahlten Schicht etc. durch quantitative Messungen zu bestimmen. Die Mittheilung dieser im Spätsommer des Jahres 1879 im physikalischen Cabinet der hiesigen Königl. Technischen Hochschule angestellten Versuche und der aus ihnen gewonnenen Resultate bildet den Gegenstand vorliegender Abhandlung.

§2. Beschreibung der bei den Versuchen angewandten Apparate.

Bevor ich zur ausführlichen Beschreibung meiner Versuchsanordnung übergehe, will ich zuvor kurz die angewandten Apparate besprechen.

Als Wärmequelle benutzte ich bei den hier mitzutheilenden Versuchen ausschliesslich Sonnenlicht. Die Anwendung einer Leuchtgasflamme ist wegen der zu geringen Intensität der von ihr gelieferten Wärmestrahlen ungeeignet, Drummond'sches Kalklicht oder gar electrisches Licht, welches ich an mehreren Tagen, veranlasst durch die anhaltende Ungunst der Witterung, anzuwenden genöthigt war, wegen der Inconstanz durchaus unbrauchbar.

Das Sonnenlicht wurde von einem möglichst genau justirten Silbermann'schen Heliostaten reflectirt; ein auf eine 13 m von ihm entfernte Wand geworfenes Sonnenbild wurde in $1^1/_2$ Stunden um 4 cm aus seiner anfänglichen Lage verrückt. Wenn auch durch die aus dieser Verschiebung etwa resul-

Digitized by Google

tirende Aenderung der Intensität der reflectirten Wärmestrahlen die mitzutheilenden Ergebnisse in keiner Weise getrübt werden konnten, einerseits, da die Ausführung eines ganzen Beobachtungssatzes nur wenige Minuten währte, andererseits, weil sowohl unmittelbar vor dem Schliessen des magnetisirenden Stromes als auch unmittelbar nach dem Oeffnen desselben die durch den Thermostrom allein hervorgebrachten Ablenkungen beobachtet wurden, so war doch, damit die Wärmestrahlen die Substanzen stets in genau derselben (axialen) Richtung durchdrangen, von Zeit zu Zeit ein Nachcorrigiren im Gange des Heliostaten nothwendig. (Vgl. hierüber S. 109.)

Polarisirt wurden die Wärmestrahlen durch Nicol'sche Prismen; anfänglich benutzte ich ein Kalkspathrhomboëder und ein Nicol'sches Prisma (von 35 mm, resp. 30 mm Rhombenseite), welche Hr. Prof. Helmholtz so freundlich war, mir für diese Versuche zu leihen. Leider hatte das erstere, welches zu objectiven Darstellungen mittelst electrischen Lichtes benutzt worden war, infolge der grossen Hitze mehrere Sprünge erhalten, welche die zu beobachtenden Wirkungen in hohem Maasse beeinträchtigten, sodass ich statt desselben als polarisirenden Apparates mich eines in der Masse schwarzen Glasspiegels von 3,5 mm Dicke bediente, der, um eine möglichst grosse Intensität zu erzielen, direct auf den Heliostaten gesetzt wurde. Indessen war die Intensität der reflectirten Wärmestrahlen auch so noch eine geringe, und die erhaltenen Wirkungen nicht gross genug, um die Abhängigkeit der Grösse der Drehung von den sie bedingenden und auf sie einwirkenden Umständen durch quantitative Messungen zu bestimmen. Befriedigende Resultate erhielt ich erst, als ich in den Besitz von zwei ausgezeichneten von Hrn. Niendorf in Bernau verfertigten Nicol'schen Prismen gelangt war. Dieselben sind von ungewöhnlicher Grösse und seltener Reinheit, die Seite des Rhombus beträgt 55 mm, die Länge des Prismas 135 mm [1]). Für die Ausführung von Messungen ist die Anwendung so grosser Prismen sehr wünschenswerth, die älteren Versuche

1) Eins derselben war auf der Berliner Gewerbeausstellung im Jahre 1879 unter der reichhaltigen Sammlung der von Niendorf ausgestellten Nicol'schen Prismen vertreten.

Digitized by Google

sind vorzugsweise deshalb so unsicher, weil die kleine Oeffnung der Prismen auch nur einer sehr kleinen Menge von Wärmestrahlen den Durchgang gestattet. Bei den vorhin erwähnten Versuchen von de la Provostaye und Desains[1]) betrug die Ablenkung, welche die direct durchgehenden Wärmestrahlen bewirkten, wenn die Hauptschnitte der beiden Kalkspathprismen einen Winkel von 45° miteinander bildeten, und wenn sich kein Diamagneticum zwischen ihnen befand, nur 16,5^s, während bei meinen Versuchen unter den gleichen Umständen die Grösse dieser Ablenkung weit über 300^s (d. h. 300 mm einer in 2,5 m Entfernung vom Spiegel des Galvanometers aufgestellten mittelst Fernrohr beobachteten Scala) erreichte.

Zur Messung der Wärmewirkungen diente eine sehr empfindliche, aus 25 Paaren von Wismuth- und Antimonstäben bestehende Thermosäule von quadratischer Oberfläche; die einzelnen Elemente, 30 mm lang und 1,5 mm dick, sind gut voneinander isolirt, an ihren Enden zugeschrägt und mit Kienruss überzogen; ferner ein Siemens'sches aperiodisches Spiegelgalvanometer mit Glockenmagnet und Kupferdämpfung von rühmlichst bekannter Güte und Empfindlichkeit.

Zur Electrisirung und Magnetisirung der Körper durch welche die Durchstrahlung stattfand, dienten: 1) eine 250 mm lange und 55 mm weite, aus 600 Windungen bestehende Spirale von doppelt isolirtem Kupferdraht von 3 mm Dicke; 2) ein sehr kräftiger Joule'scher Hufeisenelectromagnet, auf dessen 360 mm lange und 75 mm dicke Schenkel zwei würfelförmige Anker von weichem Eisen von 75 mm Seite aufgesetzt wurden, welche in axialer Richtung cylindrische Durchbohrungen von 50 mm Durchmesser hatten.

Als Stromquelle wurden durchgehends Bunsen'sche Elemente von grosser Oberfläche angewandt, deren Anzahl im Maximum 35, im Minimum 6 betrug.

§ 3. Beschreibung der Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung, von welcher auf Taf. I Fig. 8 eine schematische Darstellung gegeben ist, war nun folgende:

1) l. c. p. 86.

Digitized by Google

Die von dem Heliostatenspiegel H in horizontaler Richtung reflectirten Wärmestrahlen treffen zunächst das in einer Entfernung von 0,75 m aufgestellte erste polarisirende Nicol'sche Prisma P_1; unmittelbar hinter demselben befindet sich der Electromagnet E (oder die Spirale), zwischen dessen Polen sich die Diamagnetica D befinden. 5,5 m vom Electromagnet entfernt ist eine achromatische Linse L_1 von 0,25 m Brennweite aufgestellt, hinter derselben das analysirende Nicol'sche Prisma P_2 und endlich die mit Reflectoren versehene Thermosäule T, von der Linse L_1 um deren Brennweite, vom Electromagnet also um nahezu 6 m entfernt. Auf der entgegengesetzten Seite von T ist noch als leicht regulirbare Wärmequelle eine Ableselampe A aufgestellt, deren Wärmestrahlen durch die Linse L_2 auf die Thermosäule concentrirt werden können, um für gewisse Controlversuche die auf die andere Seite der Thermosäule vom Heliostaten her auffallenden Wärmestrahlen zu neutralisiren. Vor und hinter der Thermosäule befinden sich in Charnieren bewegliche doppelwandige Metallschirme S_3 und S_4, desgleichen vor und hinter dem Electromagnet mit passenden kreisförmigen Oeffnungen versehene schwarze Pappschirme S_1 und S_2. Von den beiden Polen der Thermosäule führen gut isolirte Leitungsdrähte zu einem auf dem Beobachtungstische M befindlichen Commutator K_1 und von dort zum Galvanometer G; ferner gehen von der im Nebenzimmer befindlichen galvanischen Batterie sehr starke isolirte Zuleitungsdrähte nach einem zweiten, etwa 1,5 m vom ersten entfernten, Commutator K_2[1]) und von letzterem zum Electromagnet E. Mittelst dieser beiden Commutatoren können also sowohl der Thermostrom wie der magnetisirende Strom bald im einen, bald im anderen Sinne geschlossen werden. Auf dem Tische befinden sich ferner das Beobachtungsfernrohr B und die in Millimeter getheilte Scala in einer Entfernung von 2,5 m vom Spiegel des Galvanometers, welches seinerseits vom Electromagnet um 8,5 m entfernt ist.

1) Die beiden Commutatoren und also auch die Zuleitungsdrähte zur Thermosäule und zum Electromagnet sind in der Figur zu nahe aneinander gezeichnet.

Digitized by Google

Das polarisirende Nicol P_1 ist in seiner Fassung unbeweglich befestigt, während das analysirende Nicol P_2 mittelst einer Alhidade um seine Axe drehbar und die Grösse der Drehung an der getheilten Kreisfläche abzulesen ist.

Die Hauptschnitte der beiden Prismen waren nun bei den Versuchen stets gegeneinander um einen Winkel von 45° geneigt. Der Vortheil dieser bereits von de la Provostaye und Desains angegebenen Anordnung ergibt sich aus folgender Betrachtung. Bei dem analogen optischen Versuch pflegt man, um das Gesichtsfeld vollständig zu verdunkeln, den Hauptschnitten der Nicol'schen Prismen eine Neigung von 90° gegeneinander zu geben; wird nun der Magnet erregt, so ist zwar die Quantität der durchgelassenen Lichtstrahlen eine geringe, aber unser Auge ist eher befähigt, den Contrast zwischen absoluter Dunkelheit und einem schwachen Lichtschimmer, als den Unterschied in der Lichtintensität zweier Bilder wahrzunehmen; bei dem thermischen Versuch kommt es nicht auf diesen Contrast, sondern darauf an, die Differenz der Quantitäten der durchgehenden Wärmestrahlen beim Schliessen des Stromes nach verschiedenen Richtungen möglichst gross zu machen, und dies erreicht man durch obige Aufstellung. Denn setzt man die Ablenkung, welche die durchgehenden Wärmestrahlen hervorbringen, wenn die Hauptschnitte parallel zueinander sind, gleich Eins, und bezeichnet man mit δ die durch den Magnet hervorgebrachte Drehung der Polarisationsebene, so werden die Ablenkungen für die beiden betrachteten Fälle sich darstellen durch die Ausdrücke: $\cos^2(45^0 - \delta) - \cos^2 45^0 = \frac{1}{2}\sin 2\delta$
und: $\cos^2(90^0 - \delta) - \cos^2 90^0 = \sin^2\delta$,
von denen der erstere für kleine Werthe von δ der bei weitem grössere ist.[1])

Die einen einzelnen Versuch bildenden Manipulationen und Ablesungen sind nun in folgender Reihenfolge, welche die Möglichkeit der Elimination der in § 5 discutirten Feh-

1) Dass man mit dieser Aufstellung überhaupt die günstigste Wirkung erzielt, ergibt sich einfach folgendermassen:
Damit $\partial \cos^2 x / \partial x = -2 \cos x \sin x$ ein Maximum sei, muss $\sin^2 x - \cos^2 x = 0$, also $x = \frac{1}{4}\pi$ sein.

Digitized by Google

lerquellen darbieten, ausgeführt worden. Es wird, bevor das Diamagneticum zwischen die Pole des Electromagnets gebracht ist, die Ruhelage der Galvanometernadel beobachtet und dann der magnetisirende Strom nach beiden Richtungen geschlossen, sowohl wenn der Thermestrom geöffnet, als wenn er geschlossen ist. Wir wollen zunächst der Einfachheit wegen voraussetzen, dass durch Schliessung des magnetisirenden Stromes weder eine directe magnetische Einwirkung noch eine störende Inductionswirkung ausgeübt werde, dass also bei geöffnetem Thermostrom die Galvanometernadel in ihrer ursprünglichen Nulllage, bei geschlossenem Thermostrom in der durch letzteren bedingten abgelenkten Lage verharre, gleichviel ob der magnetisirende Strom geschlossen sei oder nicht. Nachdem nun die zu untersuchende Substanz in geeigneter Weise zwischen die Pole gebracht und die Ruhelage der Galvanometernadel notirt ist, wird der Thermostrom mittelst des Commutators K_1 zuerst etwa im positiven Sinne (cfr. p. 95) geschlossen und die durch ihn hervorgebrachte Ablenkung abgelesen, hierauf der magnetisirende Strom im positiven Sinne mittelst des Commutators K_2 geschlossen und die nunmehrige Ablenkung abgelesen, der letztere Strom geöffnet und neuerdings die durch den Thermostrom allein hervorgebrachte Ablenkung beobachtet, der magnetisirende Strom nach der entgegengesetzten Seite geschlossen, die Ablenkung notirt, letzterer wieder geöffnet und schliesslich wieder die durch den Thermostrom allein hervorgebrachte Ablenkung beobachtet. In dieser Weise wurde nun in rascher Aufeinanderfolge ein ganzer Beobachtungssatz ausgeführt und am Schlusse desselben wieder die Nulllage der Galvanometernadel notirt. Hierauf wird der Thermostrom im negativen Sinne geschlossen und genau in derselben Weise wie vorhin ein Beobachtungssatz ausgeführt. Es wird nun für die Berechnung stets die bei geschlossenem Thermostrom und geschlossenem magnetisirenden Strom erfolgte Ablenkung combinirt mit dem arithmetischen Mittel aus den beiden durch den Thermostrom allein hervorgebrachten Ablenkungen und als Maass für die electromagnetische Drehung der Polarisationsebene die Summe der beiden Differenzen an-

Digitized by Google

gesehen, die man erhält, wenn der magnetisirende Strom im positiven und im negativen Sinne geschlossen ist.

§ 4. Die eigentlichen Versuche.

A. Von **festen Körpern** wurden dem Versuche unterworfen:

I. Sehr schweres Flintglas (extra heavy) vom specifischen Gewicht 3,879 [1]); Brechungsexponent für die *D*-Linie 1,650 (welches für spectralanalytische Zwecke, bei denen es auf starke Dispersion ankommt, angewandt wird, z. B. für Prismenkörper à vision directe, ferner für Mikroskopsysteme mit starker Oeffnung):

a) ein Prisma von gleichschenklig dreieckigem Querschnitt von 158 mm Länge, 48 mm Basis und 43 mm Schenkellänge,

b) ein Prisma mit quadratischem Querschnitt (52 mm Seite) von 42 mm Länge (von vier Seiten angeschliffen),

c) ein Prisma von denselben Dimensionen (jedoch nur von zwei Seiten angeschliffen).

II. Leichtes Flintglas vom specifischen Gewicht 3,2004; Brechungsexponent für die *D*-Linie 1,573 (welches vorzugsweise zu Objectiven für photographische Zwecke verwandt wird); ein Parallelepipedum 117 mm lang, 34 mm breit und 42 mm hoch.

III. Spiegelglas vom specifischen Gewicht 2,725; Brechungsexponent für die *D*-Linie 1,538. Eine Platte von 107 mm Länge, 65 mm Breite und 24 mm Dicke.

B. Von **Flüssigkeiten**: a) Schwefelkohlenstoff, b) Terpentinöl, c) destillirtes Wasser, d) Alkohol.

Die Flüssigkeiten befanden sich in einer mit ebenen Spiegelglasplatten verschlossenen Röhre von 205 mm Länge und 27 mm Durchmesser.

---

1) Die Bestimmungen des specifischen Gewichts, bei denen mich Herr Assistent J. Baumann freundlichst unterstützte, sind auf der Kais. Normal-Eichungs-Kommission mit der für Hauptnormale üblichen Genauigkeit ausgeführt worden.

Digitized by Google

A. Versuche mittelst des Electromagnets.

Es bedeuten: a_0, a_1, a_2 die Ausschläge, welche durch den Thermostrom allein hervorgebracht werden, b und c die Ausschläge, welche durch den Thermostrom und den magnetisirenden Strom hervorgebracht werden, wenn letzterer in dem einen oder anderen Sinne geschlossen wird. Der Thermostrom ist im positiven (negativen) Sinne geschlossen, wenn die durch ihn hervorgebrachten Ablenkungen oberhalb (unterhalb) von 500 s. fallen (500 s. = Nulllage der Galvanometernadel). Der magnetisirende Strom ist im positiven (negativen) Sinne geschlossen, wenn die durch den Thermostrom hervorgebrachten Ablenkungen durch ihn vergrössert (verkleinert) werden.

30. August 1879.

1. Parallelepipedum aus leichtem Flintglas.

Länge der durchstrahlten Schicht 117 mm.

6 Bunsen'sche Elemente. M = 36 s. Nulllage 500 s.

I. Thermostrom im negativen Sinne geschlossen.

Thermostrom allein a_0	Magnetisirender Strom im (−) Sinne b	Thermostrom allein a_1	Magnetisirender Strom im (+) Sinne c	Thermostrom allein a_2	Drehung im (+) Sinne $b - \frac{a_0+a_1}{2} = d_1$	Drehung im (−) Sinne $\frac{a_1+a_2}{2} - c = d_2$	Summe der Drehungen $d_1 + d_2$
400	397,5	400	403	402	−2,5	−2,0	−4,5
402	400	403	403,5	401	−2,5	−1,5	−4,0
401	399	401	404	402	−2,0	−2,5	−4,5
402	400,5	404	408	406	−2,5	−3,0	−5,5
406	402,5	405	407	405	−3,0	−2,0	−5,0
						Mittel	−4,7 s.

Nulllage 500 s. Mittlere durch den Thermostrom allein hervorgebrachte Ablenkung 97,4 s. Drehung der Polarisationsebene der strahlenden Wärme pro 100 s. −4,8 s.

II. Thermostrom im positiven Sinne geschlossen.

603	601	603,5	605,5	604	−2,0	−2,0	−4,0
604	602,5	604	606	604	−1,5	−2,0	−3,5
604	602	604	607	605	−2,0	−2,5	−4,5
						Mittel	−4,0 s.

Nulllage 500 s. Mittlere durch den Thermostrom allein hervorgebrachte Ablenkung 103,9 s. Drehung der Polarisationsebene der strahlenden Wärme pro 100 s. −3,85 s.

Digitized by Google

30. Aug. 1879. 15 Bunsen'sche Elemente. $M = 118$ s.

I. Thermostrom im positiven Sinne geschlossen.

a_0	b	a_1	c	a_2	d_1	d_2	$d_1 + d_2$
610	605	612	617	611	−6,0	−5,5	−11,5
611	604	610	616	608	−6,5	−7,0	−13,5
608	602,5	609	616,5	611	−6,0	−6,5	−12,5
611	605	613	619	614	−7,0	−5,5	−12,5
						Mittel	−12,5 s.

Nulllage 500 s. Mittlere durch den Thermostrom allein hervorgebrachte Ablenkung 110,9 s. Drehung der Polarisationsebene der strahlenden Wärme pro 100 s. −11,3 s.

II. Thermostrom umgekehrt.

380	373	380	386,5	380,5	−7,0	−6,0	−13,0
380,5	372,5	381,5	387,5	381	−8,5	−6,0	−14,5
381	371	378	383	375	−8,5	−6,5	−15,0
375	367,5	374	380	372	−7,0	−7,0	−14,0
						Mittel	−14,1 s.

Nulllage 500 s. Mittlere durch den Thermostrom allein hervorgebrachte Ablenkung 122,0 s. Drehung der Polarisationsebene der strahlenden Wärme pro 100 s. −11,6 s.

30 Bunsen'sche Elemente. $M = 214$ s.

I. Thermostrom im negativen Sinne geschlossen.

339	322	339	358,5	342	−17,0	−18,0	−35,0
342	323,5	343	362	346	−19,0	−17,5	−36,5
346	329	347	366	346	−17,5	−19,5	−37,0
						Mittel	−36,2 s.

Nulllage 500 s. Mittlere durch den Thermostrom allein hervorgebrachte Ablenkung 156,9 s. Drehung der Polarisationsebene der strahlenden Wärme pro 100 s. −23,1 s.

II. Wiederholung desselben Versuchs.

346	327,5	342	361,5	344	−16,5	−18,5	−35,0
344	326	342	358,5	340	−17,0	−17,5	−34,5
340	321,5	338	356	336	−17,5	−19,0	−36,5
						Mittel	−35,3 s.

Nulllage 500 s. Mittlere durch den Thermostrom allein hervorgebrachte Ablenkung 158,9 s. Drehung der Polarisationsebene der strahlenden Wärme pro 100 s. −22,2 s.

Digitized by Google

30. August 1879.

III. Thermostrom umgekehrt; magnetisirender Strom zuerst im (+) und hernach im (−) Sinne geschlossen.

a_0	b	a_1	c	a_2	d_1	d_2	$d_1 + d_2$
648	668,5	650	629	646	+19,5	+19,0	+38,5
646	665,5	648	628	647	+18,5	+19,5	+38,0
647	666,5	650	628	645	+18,0	+19,5	+37,5
645	664,5	647	628	647	+18,5	+19,0	+37,5
647	666,5	649	628,5	647	+18,5	+19,5	+38,0
						Mittel	+37,9 s.

Nulllage 500 s. Mittlere durch den Thermostrom allein hervorgebrachte Ablenkung 147,6 s. Drehung der Polarisationsebene der strahlenden Wärme pro 100 s. +25,7 s.

Zur Ausführung von Controlversuchen wird die vom Heliostaten her auf die eine Seite der Thermosäule fallende Wärmemenge neutralisirt, indem Strahlen einer anderen leicht regulirbaren Wärmequelle (Ableselampe A in Taf. I Fig. 8) durch eine Linse L_2 auf die entgegengesetzte Seite der Thermosäule concentrirt werden, bis die Ablenkung der Galvanometernadel nahezu Null ist. Diese Controlversuche sind im Folgenden stets bezeichnet durch: „Thermostrom neutralisirt".

Die Einzelbeobachtungen werden in derselben Reihenfolge wie vorher ausgeführt.

30. August 1879.

IV. Thermostrom im positiven Sinne geschlossen und neutralisirt.

a_0	b	a_1	c	a_2	d_1	d_2	$d_1 + d_2$
498	514	495	475,5	495	+17,5	+19,5	+37,0
495	517	499	482,5	503	+20,0	+18,5	+38,5
503	521	501	482	500	+19,0	+18,5	+37,5
						Mittel	+37,7 s

V. Thermostrom im umgekehrten Sinne geschlossen und neutralisirt.

497	480,5	497	515	500	−16,5	−16,5	−33,0
500	479	494	514,5	496	−18,0	−19,5	−37,5
496	477,5	493	510,5	491	−17,0	−18,5	−35,5
						Mittel	−35,3 s.

Digitized by Google

4. September 1879.

2. Prisma aus schwerem Flintglas mit quadratischem Querschnitt (von 4 Seiten angeschliffen).

a) Länge der durchstrahlten Schicht 42 mm.

20 Bunsen'sche Elemente. $M = 166$ s.

I. Thermostrom im positiven Sinne geschlossen.

a_0	b	a_1	c	a_2	d_1	d_2	$d_1 + d_2$
757	773,5	754	733,5	750	+18,0	+18,5	+36,5
750	768,5	754	737,5	758	+16,5	+18,5	+35,0
758	775,5	758	741,5	761	+17,5	+18,0	+35,5
761	778,5	762	745,5	763	+17,0	+17,0	+34,0

Mittel +35,4 s.

Nulllage 500 s. Mittlere durch den Thermostrom allein hervorgebrachte Ablenkung 257,4 s. Drehung der Polarisationsebene der strahlenden Wärme pro 100 s. +13,75 s.

30 Bunsen'sche Elemente. $M = 221$ s.

I. Thermostrom im positiven Sinne geschlossen.

643	657	647	634,5	647	+12,0	+12,5	+24,5
647	662	651	638,5	652	+13,0	+13,0	+26,0
652,5	670	657,5	642,5	655	+15,0	+13,5	+28,5
655	668	655	641	655	+13,0	+14,0	+27,0

Mittel +26,5 s.

Nulllage 500 s. Mittlere durch den Thermostrom allein hervorgebrachte Ablenkung 151,4 s. Drehung der Polarisationsebene der strahlenden Wärme pro 100 s. +17,5 s.

II. Thermostrom umgekehrt.

355	341	351	363,5	351	−12,0	−12,5	−24,5
351,5	337,5	351,5	364,5	350,5	−14,0	−13,5	−27,5

Mittel −26,0 s.

Nulllage 500 s. Mittlere durch den Thermostrom allein hervorgebrachte Ablenkung 148,1 s. Drehung der Polarisationsebene der strahlenden Wärme pro 100 s. −17,6 s.

III. Wiederholung dieses Versuchs.

354	344	357	370	356	−11,5	−13,5	−25,0
356	343	352	367	354	−11,0	−14,0	−25,0

Mittel −25,0 s.

Nulllage 500 s. Mittlere durch den Thermostrom allein hervorgebrachte Ablenkung 145,4 s. Drehung der Polarisationsebene der strahlenden Wärme pro 100 s. −17,2 s.

Digitized by Google

4. September 1879.

IV. Thermostrom neutralisirt.

a_0	b	a_1	c	a_2	d_1	d_2	$d_1 + d_2$
514	502,5	510	521,5	509	−9,5	−12,0	−21,5
509	500	510	522,5	509	−9,5	−13,0	−22,5
						Mittel	−22,0 s.

V. Thermostrom im umgekehrten Sinne geschlossen und neutralisirt.

505	518	507	493	501	+12,0	+11,0	+23,0
501	515,5	504	491	500	+13,0	+11,0	+24,0
						Mittel	+23,5 s.

8. Sept. 1879. *b*) Länge der durchstrahlten Schicht 52 mm.

30 Bunsen'sche Elemente. $M = 228$ s.

VI. Thermostrom im negativen Sinne geschlossen.

370	357	368	382	366	−12,0	−15,0	−27,0
366	355	370	383	367	−13,0	−14,5	−27,5
367	354	369	379	363	−14,0	−13,0	−27,0
363	352	367	380	363	−13,0	−15,0	−28,0
363	353	367	379,5	365	−12,0	−13,5	−25,5
						Mittel	−27,0 s.

Nulllage 500 s. Mittlere durch den Thermostrom allein hervorgebrachte Ablenkung 133,2 s. Drehung der Polarisationsebene der strahlenden Wärme pro 100 s. −20,3 s.

VII. Thermostrom umgekehrt.

611	600	615	630,5	621	−13,0	−12,5	−25,5
621	608	622	637	626	−13,5	−13,0	−26,5
626	612	624	639	628	−13,0	−13,0	−26,0
628	613	625	637	622	−13,5	−13,5	−27,0
						Mittel	−26,2 s.

Nulllage 500 s. Mittlere durch den Thermostrom allein hervorgebrachte Ablenkung 121,6 s. Drehung der Polarisationsebene der strahlenden Wärme pro 100 s. −21,55 s.

8. September 1879.

VIII. Thermostrom im positiven Sinne geschlossen und neutralisirt.

504	492	506	519,5	507	−13,0	−13,0	−26,0
507	491	503	517,5	505	−14,0	−13,5	−27,5
505	490	507	520	506	−16,0	−13,5	−29,5
						Mittel	−27,7 s.

IX. Thermostrom umgekehrt und neutralisirt.

494	509,5	497	482	493	+14,0	+13,0	+27,0
493	508	495	483	498	+14,0	+13,5	+27,5
498	508,5	496	482	494	+11,5	+13,0	+24,5
494	509,5	500	484,5	499	+12,5	+15,0	+27,5
499	512,5	503	487,5	501	+11,5	+14,5	+26,0
501	515,5	504	488,5	500	+13,0	+13,5	+26,5
						Mittel	+26,0 s.

Digitized by Google

10. September 1879.

3. Prisma aus schwerem Flintglas mit quadratischem Querschnitt (nur von 2 Seiten angeschliffen).

Länge der durchstrahlten Schicht 42 mm.

10 Bunsen'sche Elemente. $M = 92$ s.

I. Thermostrom im positiven Sinne geschlossen.

a_0	b	a_1	c	a_2	d_1	d_2	$d_1 + d_2$
775	765	773	786,5	778	− 9,0	−11,0	−20,0
778	764	772	780,5	771	−11,0	− 9,0	−20,0
771	760	770	779,5	768	−10,5	−10,5	−21,0
						Mittel	−20,3 s.

Nulllage 500 s. Mittlere durch den Thermostrom allein hervorgebrachte Ablenkung 272,4 s. Drehung der Polarisationsebene der strahlenden Wärme pro 100 s. −7,5 s.

II. Thermostrom umgekehrt.

234	242,5	230	223	236	+10,5	+10,0	+20,5
236	241,5	230	224	236	+ 8,5	+ 9,0	+17,5
236	245,5	234	223,5	234	+10,5	+10,5	+21,0
						Mittel	+19,7 s.

Nulllage 500 s. Mittlere durch den Thermostrom allein hervorgebrachte Ablenkung 266,6 s. Drehung der Polarisationsebene der strahlenden Wärme pro 100 s. +7,4 s.

30 Bunsen'sche Elemente. $M = 244^{p}$.

III. Thermostrom im negativen Sinne geschlossen.

380	370,5	382	392	381	−10,5	−10,5	−21,0
381	371	380	393	381	− 9,5	−12,5	−22,0
381	370	379	391	380	−10,0	−11,5	−21,5
						Mittel	−21,5 s.

Nulllage 500 s. Mittlere durch den Thermostrom allein hervorgebrachte Ablenkung 119,6 s. Drehung der Polarisationsebene der strahlenden Wärme pro 100 s. −18,0 s.

IV. Thermostrom im positiven Sinne geschlossen.

610	622,5	612	600	608	+11,5	+10,0	+21,5
608	622,5	611	600	608	+13,0	+ 9,5	+22,5
608	622,5	613	601,5	610	+12,0	+10,0	+22,0
						Mittel	+22,0 s.

Nulllage 500 s. Mittlere durch den Thermostrom allein hervorgebrachte Ablenkung 110,3 s. Drehung der Polarisationsebene der strahlenden Wärme pro 100 s. +19,9 s.

Digitized by Google

10. Sept. 1879.

V. Thermostrom im positiven Sinne geschlossen und neutralisirt.

a_0	b	a_1	c	a_2	d_1	d_2	$d_1 + d_2$
503	514,5	509	496	506	+ 8,5	+11,5	+20,0
506	518	510	498	508	+10,0	+11,0	+21,0
508	518,5	509	500	512	+10,0	+10,5	+20,5
						Mittel	+20,5 s.

VI. Thermostrom umgekehrt und neutralisirt.

514	504	514	525	513	−10,0	−11,5	−21,5
513	503	512	523	509	− 9,5	−12,5	−22,0
509	500	512	524	510	−10,5	−13,0	−23,5
						Mittel	−22,3 s.

8. September 1879.

4. Prisma aus schwerem Flintglas von gleichschenklig dreieckigem Querschnitt.

Länge der durchstrahlten Schicht 158 mm.

30 Bunsen'sche Elemente. $M = 228$ s.

I. Thermostrom im positiven Sinne geschlossen.

630	647,5	632	610	628	+16,5	+20,0	+36,5
628	647	630	608	624	+18,0	+19,0	+37,0
624	646,5	627	605	621	+21,0	+19,0	+40,0
621	639,5	621	602	618	+18,5	+17,5	+36,0
618	638	620	603	622	+19,0	+18,0	+37,0
						Mittel	+37,3 s.

Nulllage 500 s. Mittlere durch den Thermostrom allein hervorgebrachte Ablenkung 124,8 s. Drehung der Polarisationsebene der strahlenden Wärme pro 100 s. +29,9 s.

II. Thermostrom umgekehrt.

377	361	379	398	381	−17,0	−18,0	−35,0
381	360	379	399	380	−20,0	−19,5	−39,5
380	360	378	399	380	−19,0	−20,0	−39,0
						Mittel	+37,8 s.

Nulllage 500 s. Mittlere durch den Thermostrom allein hervorgebrachte Ablenkung 120,9 s. Drehung der Polarisationsebene der strahlenden Wärme pro 100 s. −31,3 s.

III. Thermostrom neutralisirt.

499	478	494	514	498	−18,5	−18,0	−36,5
488	478	495	517	499	−18,5	−20,0	−38,5
499	480	500	520	504	−19,5	−18,0	−37,5
504	487	506	526	512	−18,0	−17,0	−35,0
						Mittel	−36,9 s.

Digitized by Google

8. September 1879.

IV. Thermostrom umgekehrt und neutralisirt.

a_0	b	a_1	c	a_2	d_1	d_2	$d_1 + d_2$
499	519	501	480	497	+19,0	+19,0	+38,0
497	516,5	501	480	496	+17,5	+18,5	+36,0
496	515	500	481	499	+17,0	+18,5	+35,5
499	518,5	501	480,5	500	+18,5	+20,0	+38,5
500	517,5	499	480	499	+18,0	+19,0	+37,0

Mittel +37,0 s.

12. Sept. 1879. 5. Spiegelglasplatte.

Länge der durchstrahlten Schicht 24 mm.

30 Bunsen'sche Elemente. $M = 238$ s.

I. Thermostrom im positiven Sinne geschlossen.

615	620	615	607,5	613	+5,0	+6,5	+11,5
613	618	614	608,5	614	+4,5	+5,5	+10,0

Mittel +10,7 s.

Nulllage 500 s. Mittlere durch den Thermostrom allein hervorgebrachte Ablenkung 114,2 s. Drehung der Polarisationsebene der strahlenden Wärme pro 100 s. +9,4 s.

II. Thermostrom umgekehrt.

330	372	374	380	376	−5,0	−5,0	−10,0
376	370,5	374	381	374	−4,5	−7,0	−11,5
374	367,5	372	381	378	−5,5	−6,0	−11,5

Mittel −11,0 s.

Nulllage 500 s. Mittlere durch den Thermostrom allein hervorgebrachte Ablenkung 124,6 s. Drehung der Polarisationsebene der strahlenden Wärme pro 100 s. −8,8 s.

III. Thermostrom im negativen Sinne geschlossen und neutralisirt.

507	501,5	507	509,5	504	−5,5	−4,0	− 9,5
504	499,5	505	509,5	503	−5,0	−5,5	−10,5

Mittel −10,0 s.

IV. Thermostrom umgekehrt und neutralisirt.

506	511	506	502	508	+5,0	+5,0	+10
508	512	508	502	505	+4,0	+4,5	+ 8,5

Mittel + 9,2 s.

Digitized by Google

2. Sept. 1879. 6. Schwefelkohlenstoff.

Länge der durchstrahlten Schicht 205 mm.

10 Bunsen'sche Elemente. $M = 70$ s

I. Thermostrom im negativen Sinne geschlossen.

a_0	b	a_1	c	a_2	d_1	d_2	$d_1 + d_2$
416	421	418	413,5	417	+4,0	+4,0	+8,0
417	420,5	417	411,0	414	+3,5	+4,5	+8,0
414	419,5	416	411,5	415	+4,5	+4,0	+8,5
415	420,5	416	411,5	415	+5,0	+4,0	+9,0
415	419,5	416	411,5	414	+4,0	+3,5	+7,5
414	418,5	415	410,5	414	+4,0	+4,5	+8,5
414	419,5	416	411,5	415	+4,5	+4,0	+8,5
415	419,5	415	410,0	414	+4,5	+4,5	+9,0
						Mittel	+8,4 s.

Nulllage 500 s. Mittlere durch den Thermostrom allein hervorgebrachte Ablenkung 84,5 s. Drehung der Polarisationsebene der strahlenden Wärme pro 100 s. +9,9 s.

4. Sept. 1879. 16 Bunsen'sche Elemente. $M = 102$ s

II. Thermostrom im negativen Sinne geschlossen.

408	414	405	397	403	+7,5	+7,0	+14,5
403	409,5	402	396	402	+7,0	+6,0	+13,0
402	411	405	397	404	+7,5	+7,5	+15,0
						Mittel	+14,2 s.

Nulllage 500 s. Mittlere durch den Thermostrom allein hervorgebrachte Ablenkung 95,9 s. Drehung der Polarisationsebene der strahlenden Wärme pro 100 s. +14,8 s.

6. Sept. 1879. 20 Bunsen'sche Elemente. $M = 128$ s.

III. Thermostrom im negativen Sinne geschlossen.

408	398	406	414	407	− 9,0	−7,5	−16,5
407	397	407	417	409	−10,0	−9,0	−19,0
409	400	408	416	407	− 8,5	−8,5	−17,0
						Mittel	−17,5 s.

Nulllage 500 s. Mittlere durch den Thermostrom allein hervorgebrachte Ablenkung 92,6 s. Drehung der Polarisationsebene der strahlenden Wärme pro 100 s. +18,9 s.

IV. Thermostrom umgekehrt.

610	602	612	620	610	−9,0	−9,0	−18,0
610	602	611	619,5	611	−8,5	−8,5	−17,0
611	601,5	609	617	608	−8,5	−8,5	−17,0
						Mittel	−17,3 s.

Digitized by Google

Nulllage 500 s. Mittlere durch den Thermostrom allein hervorgebrachte Ablenkung 110,1 s. Drehung der Polarisationsebene der strahlenden Wärme pro 100 s. −15,7 s.

6. September 1879.

V. Thermostrom neutralisirt.

a_0	b	a_1	c	a_2	d_1	d_2	$d_1 + d_2$
501	492	501	508	499	−9,0	−8,0	−17,0
499	490	499	509	501	−9,0	−9,0	−18,0
501	490,5	499	507	498	−9,5	−8,5	−18,0
						Mittel	−17,7 s.

VI. Thermostrom umgekehrt geschlossen und neutralisirt.

499	508,5	500	488,5	495	+9,0	+9,0	+18,0
495	502,5	497	489,5	497	+6,5	+7,5	+14,0
497	508,5	502	491,5	498	+9,0	+8,5	+17,5
						Mittel	+16,5 s.

30 Bunsen'sche Elemente. $M = 206$ s.

VII. Thermostrom im negativen Sinne geschlossen.

382	362	378	395,5	379	−18,0	−17,0	−35,0
379	358	376	394,5	378	−19,5	−17,5	−37,0
378	359	376	396,5	380	−18,0	−18,5	−36,5
380	359,5	379	398,5	381	−20,0	−18,5	−38,5
						Mittel	−36,7 s.

Nulllage 500 s. Mittlere durch den Thermostrom allein hervorgebrachte Ablenkung 121,2 s. Drehung der Polarisationsebene der strahlenden Wärme pro 100 s. −30,3 s.

VIII. Thermostrom umgekehrt.

620	603	622	640	620	−18,0	−19,0	−37,0
620	606	625	642	619	−16,5	−20,0	−36,5
619	602	620	638	620	−17,5	−18,0	−35,5
620	603	623	641	624	−18,5	−17,5	−36,0
						Mittel	−36,2 s.

Nulllage 500 s. Mittlere durch den Thermostrom allein hervorgebrachte Ablenkung 121,4 s. Drehung der Polarisationsebene der strahlenden Wärme pro 100 s. −29,8 s.

7. Sept. 1879. 30 Bunsen'sche Elemente.

IX. Thermostrom neutralisirt.

499	514,5	503	485	497	+13,5	+15,0	+28,5
497	511	498	480	493	+13,5	+15,5	+29,0
493	509	499	484	498	+13,0	+14,5	+27,5
498	513	500	484	496	+14,0	+14,0	+28,0
						Mittel	+28,2 s.

Digitized by Google

7. September 1879.

X. Thermostrom umgekehrt und neutralisirt.

a_0	b	a_1	c	a_2	d_1	d_2	$d_1 + d_2$
499	513	498	482	497	+14,5	+15,5	+30,0
497	512,5	499	482	496	+14,5	+15,5	+30,0
496	513,5	500	486	500	+15,5	+14,0	+29,5
500	514	501	486	500	+13,5	+14,5	+28,0
						Mittel	+29,4 P.

35 Bunsen'sche Elemente. $M = 237$ s.

XI. Thermostrom im negativen Sinne geschlossen.

415	396	409	425,5	413	−16,0	−14,5	−30,5
413	395,5	412	426,5	414	−17,0	−13,5	−30,5
414	393	408	423,5	408	−18,0	−15,5	−33,5
408	390,5	404	420,5	406	−15,5	−15,5	−31,0
						Mittel	−31,4 P.

Nulllage 500 s. Mittlere durch den Thermostrom allein hervorgebrachte Ablenkung 90,1 s. Drehung der Polarisationsebene der strahlenden Wärme pro 100 s. −34,9 s.

XII. Thermostrom umgekehrt.

590	608	595	574,5	589	+15,5	+17,5	+33,0
589	605	590	569,5	584	+15,5	+17,5	+33,0
584	604	590	570,5	585	+17,0	+17,0	+34,0
585	604	588	570,5	585	+17,5	+16,0	+33,5
						Mittel	+33,4 P.

Nulllage 500 s. Mittlere durch den Thermostrom allein hervorgebrachte Ablenkung 88,4 s. Drehung der Polarisationsebene der strahlenden Wärme pro 100 s. +37,8 s.

XIII. Wiederholt.

630	653	632	606	625	+22,0	+22,5	+44,5
625	648	623	598	618	+24,0	+22,5	+46,5
618	642,5	620	600	622	+23,5	+21,0	+44,5
622	646	625	604	625	+22,5	+21,0	+43,5
						Mittel	+44,7 P.

Nulllage 500 s. Mittlere durch den Thermostrom allein hervorgebrachte Ablenkung 124,4 s. Drehung der Polarisationsebene der strahlenden Wärme pro 100 s. +35,9 s.

Digitized by Google

12. Sept. 1879. 7. Terpentinöl.

Länge der durchstrahlten Schicht 205 mm.

30 Bunsen'sche Elemente. $M = 238$ s.

I. Thermostrom im positiven Sinne geschlossen.

a_0	b	a_1	c	a_2	d_1	d_2	$d_1 + d_2$
560	565	562	558	559	+4,0	+2,5	+6,5
559	561	557	555,5	558	+3,0	+2,0	+5,0
558	562	561	559	561	+2,5	+2,0	+4,5

Mittel +5,3 s.

Nulllage 500 s. Mittlere durch den Thermostrom allein hervorgebrachte Ablenkung 59,7 s. Drehung der Polarisationsebene der strahlenden Wärme pro 100 s. +8,9 s.

II. Thermostrom umgekehrt.

450	446	448	451,5	449	−3,0	−3,0	−6,0
449	446	449	452	447	−3,0	−4,0	−7,0
447	444	446	448,5	444	−2,5	−3,5	−6,0

Mittel −6,3 s.

Nulllage 500 s. Mittlere durch den Thermostrom allein hervorgebrachte Ablenkung 52,4 s. Drehung der Polarisationsebene der strahlenden Wärme pro 100 s. −12,0 s.

13. Sept. 1879. 8. Destillirtes Wasser.

Länge der durchstrahlten Schicht 205 mm.

35 Bunsen'sche Elemente. $M = 249$ s.

I. Thermostrom im negativen Sinne geschlossen.

435	439,5	437	435	436	+3,5	+1,5	+5,0
436	440	436	432	434	+4,0	+3,0	+7,0
434	436,5	435	432	433	+2,0	+2,0	+4,0
433	434	431	429	430	+2,0	+1,5	+3,5

Mittel +4,6 s.

Nulllage 500 s. Mittlere durch den Thermostrom allein hervorgebrachte Ablenkung 65,9 s. Drehung der Polarisationsebene der strahlenden Wärme pro 100 s. +7,0 s.

II. Thermostrom umgekehrt.

580	583,5	582	580	583	+2,5	+2,5	+5,0
583	584	580	578	576	+2,5	—	+2,5 (unsicher)
576	577	573	571	572	+2,5	+1,5	+4,0
572	573	570	567	566	+2,0	+1,0	+3,0 (unsicher)

Mittel +4,5 s.

Digitized by Google

Nulllage 500 s. Mittlere durch den Thermostrom allein hervorgebrachte Ablenkung 75,8 s. Drehung der Polarisationsebene der strahlenden Wärme pro 100 s. +5,9 s.

13. Sept. 1879. 9. Absoluter Alkohol.

Länge der durchstrahlten Schicht 205 mm.

35 Bunsen'sche Elemente. $M = 249$ s.

I. Thermostrom im positiven Sinne geschlossen.

a_0	b	a_1	c	a_2	d_1	d_2	$d_1 + d_2$
592	594	595	595	596	+0,5	+0,5	+1,0 (unsicher)
596	599	598	597	599	+2,0	+1,5	+3,5
599	597	596	593	594	+0,5	+2,0	+1,5 (unsicher)

Mittel +3,5 s. (?).

Nulllage 500 s. Mittlere durch den Thermostrom allein hervorgebrachte Ablenkung 95,6 s. Drehung der Polarisationsebene der strahlenden Wärme pro 100 s. +3,7 s. (?).

Die beobachteten, die electromagnetische Drehung darstellenden Ablenkungen sind sehr unsicher; die Differenzen zweier aufeinanderfolgenden, durch den Thermostrom allein hervorgebrachten Ablenkungen erreichen und überschreiten sogar deren Grösse; der Versuch wird deshalb unterbrochen.

B. **Von den mittelst der Spirale angestellten Versuchen,** welche nicht so grosse Wirkungen wie die sub ***A*** mitgetheilten ergaben, seien nur folgende mitgetheilt:

3. September 1879.

Glasprisma (mit dreieckigem Querschnitt) aus schwerem Flintglas.

Länge der durchstrahlten Schicht 158 mm.

15 Bunsen'sche Elemente. $i = 4{,}2^0$.

I. Thermostrom im positiven Sinne geschlossen.

a_0	b	a_1	c	a_2	d_1	d_2	$d_1 + d_2$
642	646	640	634	640	+5,0	+6,0	+11,0
640	645	639	634	640	+5,5	+5,5	+11,0
640	647	641	635	640	+7,5	+5,5	+13,0

Mittel +11,7 s.

Digitized by Google

Nulllage 500 s. Mittlere durch den Thermostrom allein hervorgebrachte Ablenkung 140,3 s. Drehung der Polarisationsebene der strahlenden Wärme pro 100 s. +8,3 s.

3. September 1879.

II. Thermostrom umgekehrt.

a_0	b	a_1	c	a_2	d_1	d_2	$d_1 + d_2$
351	356	352	349	356	+4,5	+5,0	+ 9,5
356	364	359	355	360	+6,5	+4,5	+11,0
360	366,5	362	357,5	363	+5,5	+5,0	+10,5
						Mittel	+10,8 s.

Nulllage 500 s. Mittlere durch den Thermostrom allein hervorgebrachte Ablenkung 142,4 s. Drehung der Polarisationsebene der strahlenden Wärme pro 100 s. +7,2 s.

30 Bunsen'sche Elemente. $i = 7{,}3°$.

III. Thermostrom neutralisirt.

493	501	495	485	492	+7,0	+8,5	+15,5
492	499,5	490	484	495	+8,5	+8,5	+17,0
495	498	489	480	486	+6,0	+7,5	+13,5
						Mittel	+15,3 s.

IV. Thermostrom im positiven Sinne geschlossen.

370	380	374	368	377	+8.0	+7,5	+15,5
377	383	375	370	380	+7,0	+7,5	+14,5
380	389	381	373	382	+8,5	+8,5	+17,0
						Mittel	+15,7 s.

Nulllage 500 s. Mittlere durch den Thermostrom allein hervorgebrachte Ablenkung 123,0 s. Drehung der Polarisationsebene der strahlenden Wärme pro 100 s. +12,8 s.

V. Thermostrom umgekehrt.

640	645,5	635	627	635	+8,0	+8,0	+16,0
635	644	634	626	635	+9,5	+8,5	+18,0
635	640,5	630	621	625	+8,0	+8,5	+16,5
629	638,5	629	619	628	+9,5	+9,5	+19,0
						Mittel	+17,8 s.

Nulllage 500 s. Mittlere durch den Thermostrom allein hervorgebrachte Ablenkung 132,8 s. Drehung der Polarisationsebene der strahlenden Wärme pro 100 s. +13,4 s.

Digitized by Google

§ 5. Berechnung der Versuche und Discussion der Fehlerquellen.

Die Berechnung vorstehend mitgetheilter Versuche ist aus ihrer Anordnung wohl leicht ersichtlich; die in der Columne $d_1 + d_2$ enthaltenen, die Grösse der electromagnetischen Drehung der Polarisationsebene darstellenden Zahlen sind stets in einen Mittelwerth vereinigt, welcher der mittleren, durch den Thermostrom allein hervorgebrachten Ablenkung entspricht; letztere ergibt sich als arithmetisches Mittel aus der ersten sub Col. a_0 und sämmtlicher sub Col. a_1 und a_2 verzeichneten Ablenkungen (die darauffolgenden Zahlen unter a_0 sind nämlich genau dieselben wie unter a_2 und nur der leichteren Uebersicht wegen wiederholt). Diese der Quantität der polarisirten Wärmestrahlen entsprechende mittlere Ablenkung ist stets gleich 100 gesetzt und die electromagnetische Drehung auf diese Grösse reducirt worden.

Diejenigen Versuche, bei welchen die auf die eine Seite der Thermosäule fallende Wärmemenge durch die Lampe und Linse neutralisirt wurde, lassen eine derartige Reduction, da die Grösse des Thermostroms ja nicht beobachtet wurde, natürlich nicht zu; sie gelten nur als Controlversuche, ohne bei der Ermittelung der Resultate benutzt zu werden.

Mannigfaltig sind die Vorsichtsmaassregeln, von deren Berücksichtigung die Ausführbarkeit exacter Messungen abhängig ist.

1. Auf den Umstand, dass der polarisirte Wärmestrahl genau mit der Richtung der magnetischen Kraftlinie zusammenfällt, sowie auf die Aufstellung der diamagnetischen Substanzen ist besondere Sorgfalt zu verwenden, da die Grösse der Drehung von der Neigung, welche die Richtung des Wärmestrahls mit der Richtung der Wirkung der magnetischen Kraft bildet, abhängt. Aus Verdet's Versuchen über die electromagnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichts[1]) ergibt sich, dass der

1) Verdet, Ann. de chim. et de phys. (3) **43.** p. 37. 1854; Wied. Galv. **2.** p. 753.

Digitized by Google

Winkel, um welchen die Polarisationsebene des Lichts gedreht wird, bei gleicher magnetisirender Kraft dem cosinus des Neigungswinkels zwischen der Richtung des Lichtstrahls und der axialen Richtung der magnetischen Wirkung proportional ist.

Aber auch die Verschiedenheit in der Lage der Diamagnetica kann die Erscheinungen in hohem Maasse beeinflussen.

Es gibt wohl kaum ein Glasstück, welches, besonders wenn es irgend einer starken mechanischen Einwirkung[1]) ausgesetzt gewesen, mit grossen guten Nicols untersucht, sich nicht als doppeltbrechend erwiese. Mir sind von Hrn. Mechaniker Haensch die verschiedensten bei der Construction optischer Apparate zur Verwendung kommenden Glassorten bereitwilligst zur Verfügung gestellt worden, ich habe die Glasstücke von allen Seiten anschleifen lassen und mit den grossen Nicols untersucht und kein einziges Stück gefunden, welches nicht das Licht depolarisirte. Man darf sich bei der Prüfung solcher Glasstücke in Bezug auf Doppelbrechung nur grosser Nicol'scher Prismen bedienen. Glasstücke, welche mir von renommirten Firmen mit der Versicherung, sie hätten sich nach der Untersuchung als einfachbrechend ergeben, übersandt worden sind, erschienen in der That, mit kleinen

1) Im Herbste des Jahres 1877 suchte ich die von Hrn. Kerr (Phil. Mag. (4) **50**. p. 337—348, 446—458) mitgetheilten Versuche, betreffend eine neue Beziehung zwischen Electricität und Licht, nach welchen diëlectrische Medien durch starke Electrisirung doppeltbrechend werden sollen, zu wiederholen. Durch einen Zufall erhielt ich ein parallelepipedisches Stück guten Flintglases von 105 mm Länge, 70 mm Breite und 24 mm Dicke, welches, allerdings mit kleinen Nicols untersucht, einfach brechend erschien. Als ich aber in dasselbe, nach Kerr's Vorschrift, der Länge nach conaxiale Löcher zur Aufnahme der Electroden hatte bohren und die anstossenden Endflächen poliren lassen, ergab nunmehr die Untersuchung, dass das Glas doppeltbrechend geworden war. Ich bemerke bei dieser Gelegenheit, dass es mir nicht gelungen ist, die Kerr'schen Versuche zu reproduciren, obschon die angewandte Electricitätsquelle sehr bedeutend (grosser Ruhmkorff'scher Inductionsapparat, gespeist von sechs Bunsen'schen Elementen, Funkenlänge 10 bis 15 cm) und obschon der Polarisationsapparat so empfindlich war, dass der geringste mechanische Druck, z. B. sanftes Auflegen des Fingers auf die Glasplatte, die Erscheinung der Doppelbrechung deutlich hervorbrachte.

Digitized by Google

Nicols untersucht, als nicht doppelbrechend, weil man wegen des kleinen Gesichtsfeldes in der Regel nur die nicht depolarisirenden Theile erblickte; untersuchte ich sie dagegen mit den grossen Nicols, so zeigten sie das schwarze Kreuz, wie es deutlicher eigens zu dem Zwecke behandelte Gläser nicht zeigen können. Es sind daher die Glasstücke so aufzustellen, dass die Wärmestrahlen durch die nicht depolarisirenden Theile, am besten durch den Mittelpunkt des schwarzen Kreuzes gehen, und man hat zu dem Ende nach ähnlichen Vorschriften zu verfahren, wie sie für die Aufstellung und Justirung eines Spectralapparates gelten.

2. Die directe Einwirkung des Electromagnets auf die Galvanometernadel liesse sich wohl durch geeignete Aufstellung und Drehung der Instrumente vollständig ausschliessen, jedoch nur für eine ganz bestimmte Lage der Galvanometernadel. Denn gesetzt, es fände keine Einwirkung des Magnets auf die Nadel, wenn letztere ihre Nulllage inne hat, statt, so wäre dadurch keineswegs ausgeschlossen, dass der Magnet gleichwohl auf die durch den Thermostrom bereits abgelenkte Nadel eine Einwirkung ausübte, da nunmehr die Richtung der magnetischen Axe der Nadel gegen die der magnetischen Kraftlinie eine andere geworden. Ich bemerke, dass bei meinen Versuchen zwar niemals bei Anwendung der Spirale, in einigen Fällen aber bei Anwendung des Electromagnets, wenn er durch sehr starke Ströme (30 bis 35 Bunsen'sche Elemente) erregt wurde, eine directe Einwirkung stattfand, die einige Scalentheile betrug; es schien mir nicht gerathen, diese Einwirkung stets durch eine Aenderung in der Aufstellung, wenn letztere den unter 1. erörterten Anforderungen gemäss mit Mühe bewerkstelligt war, zu beseitigen; ich wandte vielmehr zu diesem Zwecke die einfache und bequeme Methode an, dass ich unmittelbar vor dem Beginn und unmittelbar nach dem Schlusse eines jeden Beobachtungssatzes, der durchschnittlich etwa 5 Minuten lang währte, die directe Einwirkung des Magnets (vergl. S. 93) auf die Galvanometernadel beobachtete, und zwar sowohl, wenn letztere in ihrer Nulllage verharrte, als auch, wenn sie durch einen kleinen mittelst der Wheastone'schen Brücke

Digitized by Google

leicht regulirbaren Zweigstrom eines Daniell'schen Elementes so weit abgelenkt war, als es der mittleren Grösse der durch den Thermostrom hervorgebrachten Ablenkung entsprach. In den wenigen Fällen, in denen eine directe Einwirkung nachweisbar war, trat die derselben entsprechende geringe Aenderung in der Nulllage der Nadel in Rechnung.

Ob und in wie weit ferner die beobachtete Drehung der Polarisationsebene durch etwaige Inductionsphänomene oder durch directe magnetische Einwirkungen hätte beeinflusst werden können, war aus den zu wiederholten Malen ausgeführten Versuchen ersichtlich, bei denen die Diamagnetica von den Polen des Magnets entfernt und, um dieselbe thermische Wirkung zu erzielen, unmittelbar vor die Thermosäule gebracht wurden. Eine Inductionswirkung wurde niemals beobachtet; die Grösse der durch den Thermostrom hervorgebrachten Ablenkung wurde bei dieser Anordnung durch den magnetisirenden Strom in den meisten Fällen gar nicht verändert, nur in einzelnen Fällen, in denen mit sehr starken Strömen gearbeitet wurde, zeigte sich eine der soeben besprochenen in Bezug auf Grösse und Sinn genau gleiche Wirkung.

Als Controlversuche gelten ferner die sämmtlichen unter der Bezeichnung „Thermostrom neutralisirt" angeführten Versuche.

3. Dass eine constante Wärmequelle für das Gelingen der Versuche unerlässliche Bedingung ist, und wie man, selbst wenn Sonnenlicht bei heiterem, unbewölktem Himmel zur Verfügung steht, zu verfahren hat, um den störenden Einfluss der unvermeidlich auftretenden Variationen in der Intensität des Thermostromes zu eliminiren, ist bereits mehrfach auseinander gesetzt worden. Damit die einen Versuch bildenden Einzelbeobachtungen in möglichst rascher Aufeinanderfolge ausgeführt werden können, ist die Anwendung eines aperiodischen Galvanometers wünschenswerth.

§ 6. Methode der Messung der Intensität des erregenden Stromes und der Stärke der wirkenden magnetischen Kraft.

Zur Messung der Intensität des um die diamagnetischen Substanzen geleiteten electrischen Stro-

Digitized by Google

mes bediente ich mich des von Kundt und Röntgen[1]) bei ihrer Arbeit „über die electromagnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichts in Gasen" angewandten Verfahrens. Vor und nach einer jeden Beobachtungsreihe wurde die electromagnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichts in der 205 mm langen Säule von flüssigem Schwefelkohlenstoff gemessen und aus beiden Messungen das Mittel genommen.

Als Lichtquelle diente eine Natronflamme, als electrisirende Spirale direct die grosse Versuchsspirale; die Stromintensität in letzterer wurde dem Betrage der Drehung proportional gesetzt. Es war auf diese Weise eine unmittelbare Vergleichung zwischen dem optischen und dem thermischen Phänomen in Bezug auf Sinn und Grösse der Wirkung ermöglicht. In den mitgetheilten Versuchen ist neben der Anzahl der angewandten Elemente stets die Stromstärke i, in Graden der Drehung in Schwefelkohlenstoff ausgedrückt, verzeichnet.

Zur Messung der Grösse der magnetischen Kräfte, die auf die diamagnetischen Substanzen wirkten, wenn dieselben sich zwischen den Polen des Electromagnets befanden, wandte ich einen Apparat an, den ich zu einem anderen Zwecke, nämlich die Abhängigkeit der Wirkungsweise des Telephons von der Dicke der schwingenden Platte zu untersuchen, construirt hatte, und von welchem auf Taf. I Fig. 9 eine Seitenansicht gegeben ist. Die an dem einen Ende mit dem Griffe G versehene Spindel S ist durch die beiden Lager L_1 und L_2 so unterstützt, dass sie in ihrer Längsrichtung nach Ueberwindung einer geringen Reibung leicht bewegt werden kann; das andere Ende der Spindel trägt eine mit einer cylindrischen Vertiefung versehene Holzplatte H, in welche Eisenplatten E von verschiedener Dicke durch den Ring R festgeklemmt werden können. Um die Grösse der Verschiebung der Spindel S mit ihren Theilen variiren zu können, ist das eine Lager L_2 auf dem Tische T verschiebbar und kann an jeder Stelle durch die Klemmschrauben K_1 und K_2 festgeklemmt werden, während die durch den Lagerkörper L_2 gehende mit einer Trommel versehene Mikrometerschraube M zur feineren Einstellung der Verschiebungsgrösse der Spindel in ihrer Axen-

1) Kundt u. Röntgen, Münch. Ber. p. 148. 1879.

Digitized by Google

richtung dient. Gegenüber der Eisenplatte befindet sich eine Spirale, in deren Oeffnung ein starker Magnet fest gelagert ist. Denkt man sich die Enden der Spirale verbunden, so tritt bei jedem Entfernen oder Nähern der Eisenplatte in der Spirale ein Inductionsstrom auf, dessen Stärke unter Anderem von der Stärke des Magnets abhängt. Dieser Apparat wurde nun, nachdem der Magnetstab durch einen Cylinder von weichem Eisen ersetzt war, in geeigneter Weise mitten zwischen die Pole des Magnets, und zwar stets genau an dieselbe Stelle, gebracht, die Spindel ein für allemal auf ihre Maximalverschiebung eingestellt, die Enden der Spirale mit dem Siemens'schen Galvanometer verbunden und dann vor und nach jeder Beobachtungsreihe in der angedeuteten Weise ein Beobachtungssatz ausgeführt. Die Intensität der beim schnellen Hin- und Zurückbewegen der Spindel in der Spirale erzeugten Inductionsströme ist der magnetischen Wirkung zwischen den Polen proportional, und ihre Grösse wird durch die Grösse der beobachteten Galvanometerablenkung ausgedrückt. Die beiden aus den am Beginn und am Schluss eines jeden Versuches angestellten Beobachtungssätzen erhaltenen Mittelwerthe wurden in einen Hauptmittelwerth vereinigt. Die denselben darstellende Zahl M befindet sich in den sub A mitgetheilten „Versuchen mittelst des Electromagnets" stets neben der Anzahl der Elemente verzeichnet. sie stellt die Grösse der auf die Substanz wirkenden magnetischen Kraft, ausgedrückt in Scalentheilen der Galvanometerablenkung, dar.

§ 7. Zusammenstellung der Resultate und Schlussfolgerungen.

Fassen wir die Ergebnisse der im Vorstehenden näher besprochenen Versuche zusammen, indem wir die Resultate. welche aus unter gleichen Umständen angestellten Beobachtungssätzen gewonnen sind, zu Mittelwerthen vereinigen, so ergibt sich, wenn wir

mit n die Zahl der jedesmal angewandten Bunsen'schen Elemente,

mit D die Summe der beiden nach entgegengesetzten Seiten gerichteten Drehungen der Polarisationsebene der strah-

Digitized by Google

lenden Wärme, ausgedrückt in Scalentheilen der Galvanometerablenkung und bezogen auf eine gleich 100 gesetzte Menge polarisirter Wärmestrahlen,

ferner mit i die Intensität des erregenden Stromes bei Anwendung der Spirale, ausgedrückt in Graden der Drehung der Polarisationsebene des Lichts in flüssigem Schwefelkohlenstoff (205 mm lange Säule),

endlich mit M die durch die Induction gemessene Stärke der auf die Substanzen wirkenden magnetisirenden Kraft, ausgedrückt in Scalentheilen der Galvanometerablenkung, bezeichnen, folgende Zusammenstellung:

A. Versuche mittelst des Electromagnets.

1. Leichtes Flintglas.
Brechungsexponent: 1,573.
Länge der durchstrahlten Schicht 117 mm.

n	D	M	$\frac{D}{M}$
6	4,3	36	0,119
15	11,4	118	0,096
30	23,7	214	0,111

2. Schweres Flintglas.
Brechungsexponent: 1,650.
a) Länge der durchstrahlten Schicht 42 mm.

20	13,7	166	0,083
30	17,3	221	0,078

b) Länge der durchstrahlten Schicht 52 mm.

30	20,9	228	0,092

3. Schweres Flintglas.
Länge der durchstrahlten Schicht 42 mm.

10	7,45	92	0,081
30	18,95	244	0,078

4. Schweres Flintglas.
Länge der durchstrahlten Schicht 158 mm.

30	30,6	228	0,134

5. Spiegelglasplatte.
Brechungsexponent: 1,538.
Länge der durchstrahlten Schicht 24 mm.

n	D	M	$\frac{D}{M}$
30	9,1	238	0,038

6. Flüssiger Schwefelkohlenstoff.
Brechungsexponent: 1,626.
Länge der durchstrahlten Schicht 205 mm.

10	9,9	70	0,141
16	14,8	102	0,145
20	17,3	128	0,135
30	30,05	206	0,146
35	36,2	237	0,153

7. Terpentinöl.
Brechungsexponent: 1,474.
Länge der durchstrahlten Schicht 205 mm.

30	10,45	238	0,044

8. Destillirtes Wasser.
Brechungsexponent: 1,333.
Länge der durchstrahlten Schicht 205 mm.

35	6,45	249	0,026

9. Absoluter Alkohol.
Brechungsexponent: 1,365.
Länge der durchstrahlten Schicht 205 mm.

35	3,7 (?)	249	0,015 (?)

Digitized by Google

B. Versuche mittelst der Spirale.

Schweres Flintglas. Länge der durchstrahlten Schicht 158 mm.

n	D	i	$\frac{D}{i}$
15	7,75 s.	4,2°	1,85
30	13,1	7,3	1,79

Aus dieser Zusammenstellung lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1) In festen wie in flüssigen diathermanen Körpern findet eine electromagnetische Drehung der Polarisationsebene der strahlenden Wärme statt, und zwar stets in dem Sinne, in welchem der Strom die Spirale durchfliesst, resp. die Magnetkerne umkreist.

2) Die Grösse dieser Drehung ist unter sonst gleichen Umständen für die verschiedenen Substanzen sehr verschieden; die Drehung ist um so grösser, je grösser der Brechungsindex der Substanz ist[1]).

3) Bei directer Einwirkung eines um den diathermanen Körper geleiteten galvanischen Stromes ist die Grösse der Drehung der Intensität des Stromes proportional.

4) In einem zwischen den Polen eines Electromagnets aufgestellten diathermanen Körper ist die Grösse der Drehung der auf ihn wirkenden magnetischen Kraft proportional.

5) Die Grösse der Drehung wächst mit der Länge der durchstrahlten Schicht; indess konnte die Abhängigkeit der Grösse der Drehung von der Länge numerisch nicht festgestellt werden.

Berlin, Physik. Cab. d. K. Techn. Hochschule, April 1881.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Prof. Dr. Paalzow, der mir mit der grössten Bereitwilligkeit und Liberalität die für diese Untersuchung nöthigen Apparate seines Cabinets zur Verfügung gestellt hat, hierfür auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

1) Abgesehen vom Alkohol, für den die Bestimmungen überhaupt unsicher sind.

Digitized by Google

IX. *Die Höhe der Erdatmosphäre; von Dr. A. Kerber.*

I. Die Cardinalpunkte der Atmosphäre.

Für kleine Zenithdistanzen repräsentirt die Atmosphäre ein optisches System von brechenden Medien, getrennt durch centrirte Kugelflächen von kleiner Oeffnung, sodass auf sie die von Gauss und Möbius aufgestellte Theorie solcher optischen Systeme angewendet werden kann.[1]) Von Wichtigkeit ist die Bestimmung der „Cardinalpunkte“ durch diese Theorie. Zu diesen rechnet man bekanntlich 1) die Hauptbrennpunkte f, f' im ersten und im letzten Medium A, A'. In ihnen vereinigen sich die im entgegengesetzten Medium der Axe parallelen Strahlen; 2) die Knotenpunkte k, k' mit der Eigenschaft, dass jeder im ersten Medium gegen k zielende Strahl (ab) im letzten Medium in der durch k' zu seiner Anfangsrichtung gelegten Parallele ca' weitergeht; 3) die Hauptpunkte h, h', für welche Bild und Gegenstand, auch hinsichtlich ihrer Stellung, identisch sind. — Die Lage dieser Cardinalpunkte kann auch hier, wie bei allen complicirteren Systemen, deren Constitution nicht bekannt ist, nur experimentell gefunden werden[2]) auf Grund der astronomischen Bestimmungen der Strahlenbrechung durch die Atmosphäre.

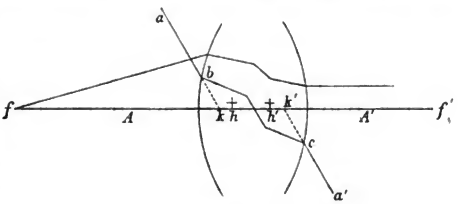


Fig. 1.

1) Gauss, Dioptr. Untersuchungen, Gött. 1840. Vgl. Helmholtz, Phys. Optik, Braunschw. 1861. Im Folgenden verweise ich auf die weitverbreitete Physik von Mousson.

2) Mousson, Phys. 2. Aufl. § 731. 3. Aufl. § 810.

Digitized by Google

Es sei m der Mittelpunkt der Erde, c der Standort des Beobachters, cc' ein kleiner Bogen eines grössten Erdkreises, bb' der zugehörige Durchschnitt desselben mit der Grenze der Atmosphäre, a ein Fixstern; abc ein von a nach c gehendes Strahlenbündel, welches in c in die Richtung cf' gebrochen wird, sodass ζ die scheinbare Zenithdistanz, ϱ die astronomische Refraction bestimmt; am die Axe des optischen Systems, dessen erstes Medium das Vacuum, für welches $n = 1$, die letzte die unbegrenzt gedachte unterste Luftschicht mit dem Brechungsverhältniss n'.

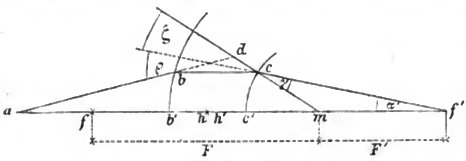


Fig. 2.

Die Knotenpunkte der Atmosphäre fallen in den Mittelpunkt der Erde. Denn da wegen der concentrischen Begrenzung der brechenden Medien der Strahl in einer Curve durch die Atmosphäre geht, deren Tangenten niemals parallel sind, so kann nur ein auf m hinzielender Strahl im Medium n' in derselben Richtung weitergehen.

Die Lage des zweiten Brennpunktes f' ergibt sich leicht, wenn der von a ausgehende Strahl als ursprünglich der Axe parallel betrachtet wird. Derselbe wird aus seiner Anfangsrichtung um den Betrag der astronomischen Refraction $= \varrho$ abgelenkt und zielt im letzten Medium nach dem zweiten Brennpunkte des Systems. Die zugehörige Brennweite F' folgt aus $\Delta cmf'$; denn es ist $cm = R$, $< \gamma = \zeta$ und wegen $ab \,||\, af'$, $< \alpha' = \varrho$, mithin:

$$F' = \frac{\zeta}{\varrho} \cdot R. \tag{1}$$

Das Verhältniss der astronomischen Refraction zur scheinbaren Zenithdistanz $\varrho : \zeta$ beträgt aber nach den jetzigen Refractionstafeln für den mittleren Luftzustand 57,3″[1]), sodass man setzen kann:

1) Bruhns, Astr. Strahlenbrechung, p. 19.

Digitized by Google

(2) $$\frac{\varrho}{\zeta} = 57{,}3''.(1 + \Delta),$$

wo $57{,}3''\,\Delta$ einen etwaigen Beobachtungsfehler vorstellt, den wir, um in den Resultaten den Grad der Genauigkeit zu prüfen, mit in Rechnung ziehen. Hiernach ist:

(3) $$\begin{cases} F' = \frac{R}{57{,}3''}(1 - \Delta); \text{ für } R = 6366{,}7 \text{ km}: \\ F' = \text{ca. } 22\,918\,400 \text{ km}. \end{cases}$$

Die erste Brennweite der Atmosphäre folgt aus der Beziehung, wonach die Entfernung der beiden Brennpunkte von den zugehörigen Knotenpunkten dem Brechungsverhältniss der bezüglichen Medien verkehrt proportional ist.[1]) Man hat also:

(4) $$F = n'F' = \frac{n'R}{57{,}3''} \cdot (1 - \Delta), \text{ d. i. } F = \text{ca. } 22\,924\,900 \text{ km},$$

wobei das Brechungsverhältniss für den mittleren Luftzustand ($b = 0{,}752$ m, $t = 9{,}3°$ C.) nach Ketteler's Bestimmung $= 1{,}000\,282\ldots$ angenommen wurde.

Sämmtliche Gestirne, der Mond allein ausgenommen, stehen ausserhalb der Brennweite F. Die Atmosphäre erzeugt daher von ihnen verkehrte reelle Bilder: die Strahlenbündel treten convergent ins Auge, sodass sie innerhalb der Brennweite φ des ganzen Auges (d. h. von der Retina gerechnet, jenseits φ) zu ebenfalls verkehrten Bildern sich vereinigen, und es entsteht daher auf der Netzhaut unter allen Umständen ein Zerstreuungskreis, kein scharfes Bild, wodurch die Ausbreitung des Sternenbildes auf der Netzhaut ihre physiologische Erklärung findet.

Vom Monde dagegen erzeugt die Atmosphäre, weil er innerhalb ihrer vorderseitigen Brennweite steht, ein aufrechtes virtuelles Bild, und das Auge empfängt divergente Strahlenbündel. Mithin steht das von beiden optischen Systemen, der Atmosphäre und dem Auge, erzeugte (verkehrte) Bild, von der Retina an gerechnet, diesseits φ, aber wegen der bedeutenden Entfernung des Objectes immer noch so weit vor der Netzhaut, dass es einer ausserordentlichen Accommodation bedarf, um ein scharfes Netzhaut-

1) Mousson, **2.** § 731 (4), **3.** § 809 (4).

Digitized by Google

bildchen zu erhalten. In der dadurch bewirkten Spannung des Muskelapparates liegt die Erklärung für das scheinbare Schweben des Mondes in der Atmosphäre. Das Bild des Mondes wird aber auch bei dieser ausserordentlichen Accommodation die Nervenfasern der Netzhaut eben nur berühren, und da diese streifende Berührung beim gewöhnlichen Sehen für eine ganz bestimmte terrestrische Entfernung, die durch D bezeichnet sei, erfahrungsmässig eintritt, so versetzt das Auge auch den Mond, welcher auf die Retina denselben Reiz ausübt, in die Entfernung D, wodurch das scheinbare Schweben desselben an einem verhältnissmässig nahen Punkte der Atmosphäre erklärlich wird.[1])

Was endlich die Lage der Hauptpunkte h betrifft, so ist ihre Entfernung von dem zugehörigen Brennpunkte gleich der Entfernung des entgegengesetzten Brennpunktes von seinem Knotenpunkte[2]), also (Fig. 2):

$fh = F'$, $f'h' = F$, daher mh (d. i. $fm - fh$) $= F - F'$,

und auch: mh' (d. i. $f'h' - f'm$) $= F - F'$,

folglich: $mh = mh' = F - F'$

und, die Werthe aus (3) und (4) eingesetzt:

$$(5) \qquad mh = mh' = \frac{(n'-1)\,R}{57{,}3^{m}}(1-\Delta) = \text{ca. } 6463 \text{ km}.$$

Die beiden Hauptpunkte fallen also, wie die Knotenpunkte, in einen Punkt h zusammen, der vom Erdcentrum 6463 km, von der Erdoberfläche c durchschnittlich:

$6463 - 6366{,}7 = 96{,}3$ km

entfernt ist. Nach der Definition des Hauptpunktes decken sich daher Gegenstand und Bild im Punkte h, d. h. alle im Vacuum nach

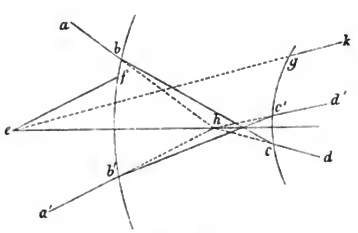


Fig. 3.

1) D bestimmt man experimentell, indem man die Entfernung misst, in welcher eine intensive Flamme eben noch scharf gesehen wird.

2) Mousson, **2.** § 731 (2), **3.** § 809 (2).

Digitized by Google

h hinzielenden Strahlen divergiren nach ihrem Durchgange durch die Atmosphäre von demselben Punkte *h*. Denkt man sich z. B. zwischen einem Fixstern und der Erde etwa ein planetarisches Nebelsystem, und es stände das von letzterem erzeugte Fixsternbild (Fig. 3) im Punkte *h*, der nun für die Atmosphäre als leuchtendes Object zu betrachten wäre, so würden die nach *h* convergirenden Strahlen *ab* von der Atmosphäre so gebrochen werden, dass sie bei ihrem Eintritt in das letzte Medium *n'* von *h* in der Richtung *cd* zu divergiren schienen und also in demselben Punkte ein identisches virtuelles Bild gesehen würde, in welchem ohne das Vorhandensein der Atmosphäre ein reelles Fixsternbild entstehen müsste.

II. Erster Näherungswerth für die Höhe der Atmosphäre.

Bei der Natur der Lichtcurve *abcd*, welche ihre Concavität dem Erdcentrum zuwendet, liegt es auf der Hand, dass der Hauptpunkt innerhalb der Atmosphäre liegen muss. Denn wäre (Fig. 3) *e* der Hauptpunkt, so würde ein Strahl, der im Vacuum die Richtung *ef* haben mag, bei seinem Eintritt in das Medium *n'* in der Richtung *egk* weitergehen müssen, wenn in *e* ein dem Gegenstande identisches Bild entstehen soll; das ist jedoch unmöglich, weil *ef* und *gk* nicht Tangenten derselben Curve in *f* und *g* sein können. Daraus folgt also $H > ch$, d. h. nach den Bemerkungen zu (5):

(6) $$H > 96{,}3 \text{ km}.$$

Eine genauere Bestimmung ergibt sich aber sofort aus folgender Betrachtung. Da die Lichtcurve für kleine Zenithdistanzen nahezu ein Kreisbogen von sehr grossem Krümmungshalbmesser ist[1]), so können die Tangenten *bh* und *ch* (Fig. 3) als gleich betrachtet werden, und weil nun, immer unter der Voraussetzung einer kleinen Zenithdistanz die Tangenten mit den Entfernungen des Hauptpunktes von den Grenzen der Atmosphäre vertauscht werden können, so hat man annähernd:

1) Bruhns, Astr. Strahlenbrechung, p. 66.

Digitized by Google

$H = 2ch$, d. i. nach (5):

$$H = 2R\left[\frac{n'-1}{57{,}3''}(1-\Delta) - 1\right] = \text{ca. } 192{,}6\,\text{km}. \quad (7)$$

Danach würde die Bestimmung aus dem Dämmerungsbogen, wie sie Alhazen gegeben hat (sie führt auf eine Höhe von etwa 79 km), viel zu niedrig sein, und in der That folgt aus den Fresnel'schen Intensitätsformeln für reflectirtes unpolarisirtes Licht, dass die Alhazen'sche Beweisführung keineswegs das Vorhandensein noch höherer Luftschichten ausschliesst.

Nach jenen Formeln ist nämlich für eine einfallende Lichtmenge $= 1$, wenn durch e, b der Einfalls- und der Brechungswinkel bezeichnet werden, die Intensität des gespiegelten Lichtes:

$$J'' = \tfrac{1}{2}\cdot\frac{\sin^2(e-b)}{\sin^2(e+b)}\cdot\left[1+\frac{\cos^2(e+b)}{\cos^2(e-b)}\right].$$

Da in unserem Falle die Reflexion an der dünneren Schicht erfolgt, das Brechungsverhältniss also $n:(n+\delta n)$ ist, so hat man $\sin b = (1+\delta n)\sin e$, $\cos b = \cos e - \sin e\,\mathrm{tg}\,e\,.\,\delta n$ und erhält nach Einführung dieser Werthe:

$$J'' = \tfrac{1}{2}\left[\frac{\delta n}{2\cos^2 e - \delta n}\right]^2\cdot[1+(\sin^2 e - \cos^2 e)^2],$$

oder, da hier e in der Nähe von 90^0 bleibt, annähernd:

$$J'' = \left(\frac{\delta n}{2\cos^2 e}\right)^2. \quad (8)$$

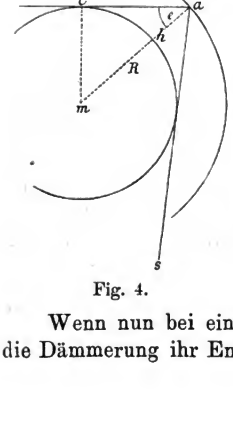


Fig. 4.

Nun sei (Fig. 4) mc der Erdradius und ac der Horizont des Ortes c, s die Sonne. Bei einer Spiegelung ihres Lichtes an einer Luftschicht vom Radius $R+h$ in der Richtung des Horizontes ist alsdann $\sin e = 1 - h:R$, $\cos^2 e = 2h:R$, und die Intensität der in c gesehenen Lichtstrahlen nach (8):

$$J'' = \left(\frac{\delta n\,.\,R}{4h}\right)^2.$$

Wenn nun bei einer Spiegelung in der Höhe von 79 km die Dämmerung ihr Ende hat, d. h. die Sterne der kleinsten

Digitized by Google

Lichtintensität J_0 dem blossen Auge sichtbar werden, so folgt daraus doch nur, dass die Intensität der Spiegelung in dieser Höhe, $(\delta n . R/4.79)^2$, $< J_0$ geworden ist. Ob aber eine weitere Verringerung der Intensität eintritt, d. h. noch höhere spiegelnde Luftschichten vorhanden sind, entzieht sich der directen Wahrnehmung; die Möglichkeit kann wegen $J_0 > 0$ auf keinen Fall bestritten werden.

Dass die Atmosphäre bedeutend höher als 79 km ist $(\varrho : \zeta = 57{,}3''$ als richtig angenommen) ergibt sich auch aus der Differentialgleichung der astronomischen Refraction:

$$\delta\varrho = \frac{\frac{R}{R+h} \cdot \sin\zeta \cdot n'}{\sqrt{\left[n^2 - \left(\frac{R}{R+h}\right)^2 \sin^2\zeta \cdot n'^2\right]}} \cdot \frac{\delta n}{n}, \tag{9}$$

welche für kleine Zenithdistanzen auf die Beziehung führt:

$$\delta\varrho > \frac{R}{R+h} \cdot \zeta n' \frac{\delta n}{n^2}.$$

Setzt man hier für h seinen Maximalwerth H, sodass die rechte Seite noch kleiner wird, so ist:

$$\delta\varrho > \frac{R}{R+H} \cdot \zeta n' \frac{\delta n}{n^2}$$

und nach Integration von der Grenze der Atmosphäre $(n = 1)$ bis zur Erde $(n = n')$:

$$\varrho > \frac{R}{R+H} \cdot \zeta(n'-1), \quad \text{woraus: } H > \left[\frac{\zeta}{\varrho}(n'-1) - 1\right] \cdot R,$$

also: $\zeta : \varrho = 1 : 57{,}3''$, $n' - 1 = 0{,}0002820$, $R = 6366{,}7$ km eingesetzt:

$$H > 96{,}3 \text{ km, vgl. (6).} \tag{10}$$

III. Die Symmetriepunkte der Atmosphäre und der Zenithpunkt des Strahles.

Symmetrisch nenne ich der Kürze wegen zwei conjugirte Punkte a, a' (Fig. 5), für welche die Divergenzwinkel des Strahles mit der Axe einander gleich sind, sodass:

$$\alpha = \alpha'. \tag{11}$$

Ihre Entfernungen vom Mittelpunkte der Erde seien D, D'. Nach der Gauss'schen Theorie ist das Verhältniss der Object- und Bildhöhe $(D : D')$, multiplicirt mit dem Ver-

Digitized by Google

hältniss der Tangenten der zugehörigen Divergenzwinkel ($tg\alpha : tg\alpha'$), gleich dem umgekehrten Verhältnisse der

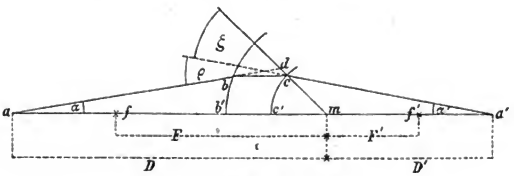


Fig. 5.

Brechungsquotienten des ersten und des letzten Mediums[1]), also:

$\frac{D}{D'} \cdot \frac{\operatorname{tg}\alpha}{\operatorname{tg}\alpha'} = n'$, oder nach (11): $\frac{D}{D'} = n'$ und wegen (4):

$$\frac{D}{D'} = \frac{F}{F'}, \quad \frac{F}{D} = \frac{F'}{D'}. \tag{12}$$

Eine zweite Bestimmungsgleichung für D, D' ergibt sich aus der von Gauss entwickelten Beziehung zwischen zwei Paaren conjugirter Punkte, z. B. den Knotenpunkten m und den Symmetriepunkten a, a'[2]). Dividirt man die Entfernungen des einen Paares m von den Brennpunkten, also F, F', durch die Entfernungen der beiden Paare von einander, also durch D, D'; so ist die Summe der Quotienten $= +1$, und man hat daher:

$$\frac{F}{D} + \frac{F'}{D'} = 1, \qquad \text{mithin nach (12):} \tag{13}$$

$$\frac{2F}{D} = 1, \quad D = 2F, \quad D' = 2F'.$$

Hieraus ergeben sich sodann die Entfernungen der Symmetriepunkte von den Grenzen der Atmosphäre, nämlich: $ab' = 2F - R - H$, $a'c' = 2F' + R$,
und: $F = 22\,924\,900$, $F' = 22\,918\,400$, $R = 6366{,}7$, $H = 200$ km eingesetzt,

$$ab' = 45\,843\,200, \; a'c' = 45\,843\,200 \text{ km}. \tag{14}$$

1) Mousson, **2.** § 730 (7), **3.** § 808 (19).
2) Mousson, **2.** § 730 (4), **3.** § 808 (16).

Digitized by Google

Die Symmetriepunkte sind also von den Grenzen der Atmosphäre annähernd gleich weit entfernt, und der Ein- und Austrittspunkt des zugehörigen Strahles, b und c, haben (wegen $\alpha = \alpha'$) gleichen Abstand von der Axe, sodass:

(15) $$bc \,||\, am.$$

Unter dem Zenithpunkte des Strahles verstehe ich (Fig. 6) den Durchschnittspunkt d seiner Anfangsrichtung mit dem verlängerten Radius des Beobachtungsortes. Es seien a, a' zwei beliebige conjugirte Punkte, deren Entfernung vom Erdcentrum D. D', die Divergenzwinkel des zugehörigen Strahles α, α'; so hat man nach dem soeben angeführten Satze in der Nähe des Zenithes:

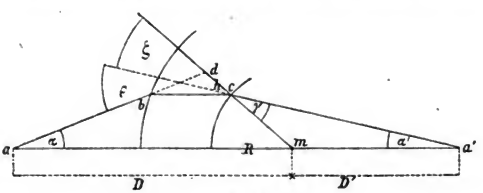


Fig. 6.

(16) $$\frac{D}{D'} \cdot \frac{\alpha}{\alpha'} = n'.$$

Aus $\Delta mca'$ folgt aber, wegen $\gamma = \zeta$:

$$\frac{D'}{R} = \frac{\zeta}{\alpha'}, \; D'\alpha' = R\zeta,$$

und dies in (16) eingesetzt:

(17) $$\frac{D}{R} \cdot \frac{\alpha}{\zeta} = n'.$$

Ferner ist in Δmad, wenn man die Höhe des Zenithpunktes durch h bezeichnet:

$$\frac{\alpha}{\zeta + \varrho} = \frac{R + h}{D}, \; D\alpha = (R + h) . (\zeta + \varrho),$$

sodass sich (17) in:

(18) $$\left(1 + \frac{h}{R}\right)\left(1 + \frac{\varrho}{\zeta}\right) = n'$$

verwandelt. Hieraus ergibt sich, wenn für $\varrho : \zeta$ der Werth (2) eingesetzt wird:

(19) $h = [(n' - 1) - 57{,}3'' \, n' \, (1 + \Delta)] . R =$ ca. 0,027 km.

Digitized by Google

Die Höhe des Zenithpunktes ist für Zenithdistanzen bis gegen 1^0 von ϱ und ζ unabhängig, d. h. der Zenithpunkt hat für denselben Ort R und denselben Luftzustand n' eine unveränderliche Lage.

IV. Zweiter Näherungswerth für H; Genauigkeitsgrenze des Resultates.

Da wegen (15) die Dreiecke bcd und amd (Fig. 5) einander ähnlich sind, so hat man für den Symmetriepunkt a:

$$bc = \frac{am}{dm} \cdot cd, \quad \text{d. h. } H = \frac{2h}{R+h} \cdot F,$$

und, aus (4) und (19) die Werthe eingesetzt:

$$H = 2R\left[\frac{n'-1}{57{,}3''}(1-\Delta) - n'\right] \tag{20}$$

$$= \text{ca. } 189{,}0 \text{ km gegen } 192{,}6 \text{ in (7).}$$

Die Uebereinstimmung beider Werthe zeigt, dass der durch Gleichsetzung der Entfernungen in (14) gemachte Fehler ohne wesentlichen Einfluss auf das Resultat der Rechnung ist; dass also in der That die Entfernungen der Symmetriepunkte von den Grenzen der Atmosphäre (für $\varrho : \zeta = 57{,}3''$ und $n' - 1 = 0{,}000\,282$) einander nahe gleich sind.

Von den beiden Formeln für H in (7) und (20) ist übrigens die erste am genauesten, weil die Lichtcurve in der Nähe des Zenithes von einem Kreisbogen unendlich wenig abweicht.

Was die numerische Bestimmung $H = 192{,}6$ km anlangt, so würde unter der Voraussetzung, dass das in (2) angenommene Verhältniss der Refraction zur Zenithdistanz ($57{,}3''$) bis auf $^1/_{1000}$ des Betrages richtig ist, $\Delta < 0{,}001$ zu setzen sein, und dieses würde in der Bestimmung der Höhe der Atmosphäre auf einen Fehler von wenigen Kilometern führen. [1])

V. Schlussbemerkungen.

Es liegt nahe, auf Grund der obigen Bestimmung eine neue Entwicklung der Differentialgleichung (9) der astronomischen Refraction zu versuchen.

1) Inzwischen hat sich mir ergeben, dass die numerischen Bestimmungen für $\varrho : \zeta$, $n' - 1$ und H einer wesentlichen Correctur bedürfen.

Digitized by Google

Als Gesetz der Abnahme der Brechbarkeit mit der Höhe ergibt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit die Beziehung:

$$h = \left(\frac{n'-n}{n'-1}\right)^m . H, \tag{21}$$

die ganz ähnlich abgeleitet wird, wie das Bunsen'sche Absorptionsgesetz. Nach Einführung dieses Werthes würde dann die Lösung der Differentialgleichung keine Schwierigkeiten machen, und auch die Gleichung der Lichtcurve leicht zu finden sein.

Was die Constante m betrifft, so ergibt sie sich am sichersten aus einer genauen Refractionsbestimmung. Später werde ich den gefundenen Werth von m durch die Temperaturabnahme mit der Höhe prüfen, indem ich hoffe, durch einen mir verwandten Physiker, der voraussichtlich noch Jahre lang in den Tropen verweilen wird, in den Besitz des bezüglichen Materials gesetzt zu werden. Auch glaube ich nach meinen bisherigen Versuchen, dass es mir gelingen wird, für die Abnahme der Brechbarkeit und die Bestimmung der Constanten aus der Beobachtung des Abendrothes directes Beweismaterial zu beschaffen. Es sei (Fig. 7) cm der Erdradius und ca der Horizont des Ortes c; in s', s'' stehe die Sonne t', t'' Stunden nach ihrem Untergange; $a'c'$ und $a''c''$ seien die Höhen (h', h'') der spiegelnden Luftschichten, e' und e'' die bezüglichen Einfallswinkel. Alsdann ergibt sich leicht:

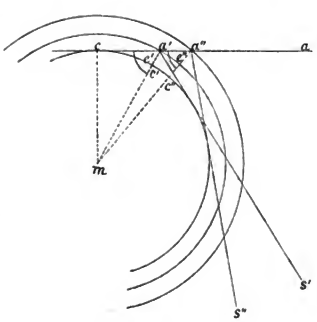


Fig. 7.

$$e' = \left(\tfrac{1}{2} - \frac{t'}{24}\right)\pi, \qquad e'' = \left(\tfrac{1}{2} - \frac{t''}{24}\right)\pi,$$

$$h' = (1 - \sin e')\,R, \quad h'' = (1 - \sin e'')\,R,$$

und nach (8) als Intensität der Spiegelung an den Schichten h', h'', deren Brechungsverhältnisse durch n', n'' bezeichnet seien:

Digitized by Google

$$J' = \left(\frac{\delta n'}{2\cos^2 e'}\right)^2, \quad J'' = \left(\frac{\delta n''}{2\cos^2 e''}\right)^2.$$

Misst man nun mittelst eines guten Photometers die Intensität J', J'', so kann die Abnahme der Brechbarkeit zwischen zwei benachbarten Schichten in der Höhe h', h'', h''' etc. berechnet werden; denn es ist:

$$\delta n' = 2\cos^2 e' \sqrt{J'}, \qquad \delta n'' = 2\cos^2 e'' \sqrt{J''} \text{ etc.}$$

Chemnitz, Februar 1881.

X. *Ueber die Bahnlinien eines freien Theilchens auf der rotirenden Erdoberfläche und deren Bedeutung für die Meteorologie;* von *Dr. A. Sprung.*

Obwohl die im Jahre 1735 von Hadley ausgesprochene Anschauung über den Einfluss der Axendrehung der Erde auf die Strömungen der Atmosphäre, besonders durch Dove's Schriften, ausserordentlich bekannt geworden ist und in fast alle Handbücher der Meteorologie und Physik Aufnahme gefunden hat, wurde die wirkliche Construction der Bahn eines Lufttheilchens nach dem Hadley'schen Princip im allgemeinen doch nur selten ausgeführt. Indessen findet man gerade in diesen Annalen drei Abhandlungen[1]), welche sich die Aufgabe gestellt haben, die Bahnlinien der Winde streng zu berechnen, und zwar unter der entweder bestimmt ausgesprochenen, oder dem Sinne nach leicht erkennbaren Voraussetzung, dass die Lufttheilchen als frei bewegte Massenpunkte zu betrachten seien. Es handelt sich also in diesen Arbeiten um ein streng zu formulirendes mechanisches Problem, nämlich um die freie Bewegung (Trägheitsbewegung) eines Massenpunktes, welcher gezwungen ist, auf einer rotirenden Oberfläche zu verharren. Seit dem Jahre 1858 hat eine Reihe

1) von Bayer, Pogg. Ann. **104.** p. 477. 1858. — Ohlert, Pogg. Ann. **110.** p. 234. 1866; — Mousson, Pogg. Ann. **129.** p. 652. 1866.

Digitized by Google

von Mathematikern sich mit dieser Aufgabe beschäftigt, und von Coriolis[1]) wurde etwa im Jahre 1861 ein allgemeiner Satz aufgestellt, nach welchem jedes Problem der relativen Bewegung auf ein Problem der absoluten Bewegung zurückgeführt werden kann. Aus diesen analytischen Untersuchungen ergibt sich nun zur Evidenz, dass das Hadley'sche Princip den Einfluss der Axendrehung der Erde auf Bewegungen parallel ihrer Oberfläche nur sehr unvollkommen zum Ausdruck bringt, sodass auch die darauf basirten Rechnungen in den oben angeführten drei Arbeiten nothwendiger Weise zu unrichtigen Resultaten führen mussten.

Von besonderem Interesse erscheint aber die älteste von ihnen (von v. Baeyer) dadurch, dass darin Reflexionen auftreten, welche die Tendenz verrathen, sich von der Hadley'schen Vorstellung zu befreien; p. 380 heisst es: „Ein Lufttheilchen, welches auf der ruhenden Oberfläche unseres Rotationssphäroids unter einem bestimmten Winkel gegen den Meridian in Bewegung gesetzt wird, und in der ihm gegebenen Richtung seinen Weg ohne jede Hemmung und Störung unter dem allgemeinen Einfluss der Schwere fortsetzt, wird eine kürzeste Linie beschreiben ..... Denken wir uns jetzt das Erdsphäroid aus dem betrachteten Zustande der Ruhe in Bewegung versetzt, so wird das Lufttheilchen, wo es in der Richtung α in Bewegung gesetzt wird, bereits eine Bewegung im Sinne der Rotation besitzen, es kann daher auch nicht mehr eine kürzeste Linie beschreiben, sondern sein Weg wird die Abwickelung der kürzesten Linie, nach diesem ihm innewohnenden Rotationsverhältniss, auf der sphäroidischen Oberfläche sein". Leider werden diese fruchtbaren Vorstellungen im Verlaufe der mathematischen Deduction zu Gunsten der Hadley'schen Theorie wieder vollständig bei Seite gelassen. Als ich, erst in diesem Jahre, mit der v. Baeyer'schen Abhandlung bekannt wurde, erinnerten mich obige Zeilen lebhaft an ein Verfahren, welches ich im Jahre 1879 angewandt habe, um die Entstehung der

1) Coriolis, Journ. de l'école polytechn., 15. p. 142.

Digitized by Google

relativen Bahnen in einfacheren Fällen eines rotirenden Systemes, wie die Erde es darstellt, zur Anschauung zu bringen und darauf auch eine Ableitung der Gleichungen der relativen Bewegung zu gründen[1]). Meine Betrachtung war einfach folgende: Wenn eine ebene Scheibe gleichförmig rotirt, so wird ein Körper oder Massenpunkt, welcher entweder von gar keinen, oder von solchen Kräften beeinflusst wird, deren Richtung in die Normale zur Scheibe fällt, absolut genommen in einer geraden Linie gleichförmig fortschreiten, und die relative Bahn auf der Scheibe ist die continuirliche Reihe der Punkte, welche successive mit dem Körper in Berührung kommen. Diese Vorstellung, welche offenbar mit derjenigen des Generals v. Baeyer im Grunde übereinstimmt, kann auf das in Rede stehende rotirende System des Erdsphäroids ausgedehnt werden; dabei ergibt sich aber sogleich, dass der erste Theil des obigen Citates aus v. Baeyer's Abhandlung eine Unrichtigkeit enthält: der Weg des Massenpunktes auf dem ruhend gedachten Erdsphäroid könnte nur dann eine (mit constanter Geschwindigkeit durchlaufene) kürzeste oder geodätische Linie sein, wenn die Anziehungskraft der Erde überall zur Oberfläche normal stände; in Wirklichkeit steht aber die Schwerkraft, d. h. die Resultirende aus Anziehungskraft und Centrifugalkraft, senkrecht zur Erdoberfläche, letztere ist also nur vermöge ihrer Rotation eine Niveaufläche. Wird sie ohne Gestaltsänderung in Ruhe versetzt, so erfolgt die der Oberfläche parallele Bewegung eines Körpers unter dem Einflusse einer horizontalen, polwärts gerichteten Kraft, welche eine Componente der Anziehungskraft bildet und ihrer Grösse nach leicht angegeben werden kann. Bezeichnet man nämlich die Polhöhe des Massenpunktes auf der Erdoberfläche (welche hier und im Folgenden ganz allgemein nur als Rotationskörper betrachtet werden soll) mit φ, den Abstand von der Axe mit r und die Winkelgeschwindigkeit der Erd-

1) A. Sprung: Studien über den Wind und seine Beziehungen zum Luftdruck, Theil I: Zur Mechanik der Luftbewegungen; aus dem Archiv der Deutschen Seewarte Nr. 1. 1879. — Zeitschrift der Oesterr. Ges. für Meteorol. **15.** 1880.

Digitized by Google

rotation mit ω, so ist die Beschleunigung[1]) jener horizontalen und polwärts gerichteten Componente der Anziehungskraft gleich dem Ausdrucke:

$$r\omega^2 \sin\varphi,$$

welcher die horizontale, zum Aequator gerichtete Componente der Centrifugalkraft bei relativer Ruhe eines Massenpunktes auf der rotirenden Erdoberfläche darstellt; denn die Bedingung, dass diese beiden horizontalen Kräfte einander das Gleichgewicht halten, bestimmt gerade die Gestalt der rotirenden Erdoberfläche.

Am Pole und am Aequator hat diese Kraft den Werth Null und erreicht etwa für $\varphi = 45^0$ ihr Maximum; auf der Calotte vom Pole bis 45^0 Breite verhält sich dieselbe also ähnlich, wie beim sphärischen Pendel für Elevationswinkel zwischen 0^0 und 90^0 die Componente der Schwerkraft, unter deren Einflusse das Pendel seine Bewegungen ausführt. Im allgemeinen wird daher die „freiwillige" absolute Bewegung eines Körpers, welcher nicht an der Rotation der Erdoberfläche Theil nimmt, sondern ohne Reibung auf derselben hingleitet, ebenfalls in ununterbrochenen Oscillationen um den Pol als Centrum bestehen; erfolgte die ursprüngliche Bewegung in der Richtung eines Meridians, so wird der Körper diesen nie verlassen; erfolgte dieselbe in der Richtung eines bestimmten, von der Geschwindigkeit abhängigen Breitenparallels, so wird der Körper letzteren immerfort mit constanter Geschwindigkeit durchlaufen etc. etc.

Dass man aber behufs der Construction der relativen Trägheitsbewegung auf der rotirenden Erdoberfläche in der oben angedeuteten Weise von jener absoluten Bewegung ausgehen darf, ist gar nicht zu bezweifeln; weil nämlich von einem anderen Einflusse der rotirenden Oberfläche auf den bewegten Massenpunkt, als demjenigen einer starren, widerstehenden Wand, vollkommen abgesehen wird, so kann man sich diese rotirende Fläche als unendlich dünn und den ruhenden, gleichgestalteten Erdkörper eng umschliessend vorstellen, indem ja die wirkenden physikalischen Kräfte (An-

1) Der Kürze halber wird im Folgenden der Ausdruck „Kraft" immer für die beschleunigende Kraft angewandt.

Digitized by Google

ziehungskraft) vom Bewegungszustande des Erdkörpers vollkommen unabhängig sind. Es erscheint somit lohnend, dem oben ausgesprochenen Probleme der absoluten Bewegung unter dem Einflusse der polwärts gerichteten Kraft $r\omega^2 \sin\varphi$ näher zu treten und dasselbe zunächst wenigstens approximativ zu behandeln, gerade so, wie man das Problem der Pendelschwingungen für unendlich kleine Amplituden besonders zu lösen pflegt.

In der Nähe des Poles ändert sich nämlich $\sin\varphi$ nur sehr langsam, r aber sehr schnell; man begeht hier also keinen grossen Fehler, wenn man dem $\sin\varphi$ den Grenzwerth 1 im Pole beilegt und dementsprechend auch die Bewegungscomponenten parallel der Erdaxe vernachlässigt, d. h. die Bewegung als eine ebene betrachtet; der Fehler ist alsdann ein rein geometrischer und leicht abzuschätzen, indem ja die aus der besonderen Gestalt der Oberfläche entspringenden Kräfte bereits berücksichtigt sind. Mit Bezug auf die im Pole beginnenden und in der Tangentenebene liegenden Coordinaten x und y sind daher die Differentialgleichungen der Bewegung folgende:

$$(1)\quad \frac{d^2x}{dt^2} = -r\omega^2 . \frac{x}{r} = -x\omega^2, \qquad \frac{d^2y}{dt^2} = -r\omega^2 . \frac{y}{r} = -y\omega^2.$$

(In aller Strenge gelten diese Gleichungen für die absolute Bewegung eines Flüssigkeitstheilchens parallel dem ebenen Grunde eines kreisförmigen, mit der Geschwindigkeit ω rotirenden Gefässes, in welchem die [tropfbare] Flüssigkeit einer zur Bodenfläche normalen Kraft unterworfen ist — soweit man sich nämlich diese absolute Bewegung als eine gänzlich unbehinderte vorstellen kann).

Die Gleichungen (1) stimmen mit denjenigen, auf welche man die Theorie der Schwingungen in einem elastischen Medium gründet, vollkommen überein; sie können (beispielsweise durch die Substitution x oder $y = e^{\varkappa t}$) einzeln integrirt werden und führen zu den endlichen Gleichungen[1]):

1) Man vgl. beispielsweise folgende Lehrbücher der Physik: Wüllner, 3. Aufl. **1.** p. 443 u. 450; Mousson, 2. Aufl. **2.** p. 531; Müller, 7. Aufl. **1.** p. 278 u. 281. — Man findet an diesen Stellen auch die sogleich zu erörternde geometrische Darstellung angegeben.

Digitized by Google

$$(2)\qquad \begin{cases} x = a \sin \omega t \\ y = b \cos \omega t, \end{cases} \qquad (3)\qquad \begin{cases} U_x = a\omega \cos \omega t \\ U_y = -b\omega \sin \omega t, \end{cases}$$

aus welchen ersichtlich ist, dass sich der Punkt in einer Ellipse bewegt, welche die Längen a und b zu Halbaxen hat; denn aus (2) ergibt sich die Gleichung der Ellipse: $(x/a)^2 + (y/b)^2 = 1$.

Setzt man:

$$(4)\qquad \omega = \frac{2\pi}{T},$$

so bedeutet T die ganze Umlaufszeit des Punktes in der Ellipse, denn nach einer Zeit $t = T$ erreichen alle Coordinaten sowohl, als auch die Geschwindigkeitscomponenten U_x und U_y dieselben Werthe, welche sie zur Zeit $t = o$ hatten; da nun aber ω die Winkelgeschwindigkeit der rotirenden Fläche bedeutet, so lehrt die Gleichung (4), dass die Umlaufszeit der absoluten (elliptischen) Bewegung mit derjenigen der rotirenden Fläche übereinstimmt.

Die absolute Bewegung des Punktes kann nun mit Leichtigkeit construirt werden. Man wähle beispielsweise die Umlaufszeit T der Oberfläche (und des Massenpunktes) zu 24 Secunden (vgl. Fig. 10 auf Taf. I), zerlege die Peripherie eines über dem Durchmesser $2a$ construirten Kreises in 24 gleiche Theile und fälle von den Theilpunkten aus Normalen auf den Durchmesser, was in diesem Falle durch paarweise geradlinige Verbindung der zu $2a$ symmetrisch gelegenen Theilpunkte ausgeführt werden kann. Die 12 Durchmesser, welche die 24, in der Peripherie gelegenen Theilpunkte verbinden, zerlegen gleichzeitig einen über der kleinen Axe $2b$ construirten Kreis in 24 gleiche Stücke; von den Theilpunkten dieser kleinen Kreisperipherie fälle man Normalen auf den zu $2a$ senkrechten Durchmesser $2b$ und verlängere sie beiderseits bis zum grösseren Kreise. Rechnet man die Zeit t von demjenigen Momente an, in welchem sich der Körper im Endpunkte des Radius b befindet, so liegen die mit 0, 1, 2, 3.... bezeichneten Durchschnittspunkte der beiden Normalensysteme auf der durch die Gleichungen (2), (3) und (4) für $T = 24$ charakterisirten elliptischen Bahn, aus wel-

Digitized by Google

cher sich die entsprechende relative Bewegung in folgender Weise ergibt.

Der absoluten Bewegung des Körpers bis zu den Punkten 1, 2, 3.... entspricht eine Rotation der Fläche um einen Winkel ω, 2ω, 3ω....; offenbar findet man demnach im Momente $t = o$ diejenigen Punkte I, II, III.... der rotirenden Fläche, welche nach 1, 2, 3.... Secunden mit dem Körper in Berührung kommen werden, dadurch, dass man auf den durch 1, 2, 3.... gelegten concentrischen Kreisen beziehungsweise um die Kreisbögen $r_1\omega$, $2r_2\omega$, $3r_3\omega$.... nach rückwärts, der Rotationsbewegung der Fläche entgegengeht. Dabei ergibt sich nun in augenfälliger Weise das wichtige Resultat, dass die relative Trägheitsbahn aus einem Kreise besteht, welcher in der absoluten Umlaufszeit T zweimal, und zwar in solcher Weise durchlaufen wird, dass der Sinn der Drehung der entgegengesetzte ist von demjenigen der Rotation der Fläche.

Indem man hinsichtlich der Gestalt der elliptischen Bahn und der Richtung, in welcher der Körper sie durchläuft, verschiedene Modificationen eintreten lässt[1]), wird man im Stande sein, den Zusammenhang der absoluten und der relativen Bewegung unmittelbar geometrisch klar vor Augen treten zu lassen und sich auch z. B. davon zu überzeugen, dass der Kreis für dieselbe relative Geschwindigkeit v stets dieselbe Grösse hat, möge er nun durch den Drehungspunkt M gehen oder in grösserer Entfernung davon verlaufen.[2]) Ein Bestreben des bewegten Körpers, im Breitenkreise zu

1) Figur 10 z. B. unterscheidet sich von Fig. 11 nur dadurch, dass die Ellipse in entgegengesetztem Sinne durchlaufen wird; die relative Geschwindigkeit und der Trägheitskreis sind infolge dessen etwa $2^1/_2$ mal so gross als in Fig. 10.

2) Mit Hülfe einer Kreidekugel, welche man auf einer paraboloidisch geformten rotirenden Schreibtafel dahinrollen lässt, wird man eine autographische Darstellung dieser relativen Trägheitsbahnen ausführen können; die unvermeidliche Reibung wird sich nur darin manifestiren, dass die (annäherungsweise kreisförmigen) Curven allmählich enger und enger werden. Als zweckmässige Dimensionen des Apparates empfehle ich folgende: Durchmesser der paraboloidischen Schale: 120 cm; Vertiefung der Mitte: 10 cm. Hierbei muss die Umlaufszeit T 2,7 Secunden betragen.

Digitized by Google

verharren oder den Parallelismus mit den Breitenkreisen zu erreichen, wie die Hadley-Dove'sche Theorie es annahm, ist also durchaus nicht vorhanden; für jedes Azimuth der Bewegung ist die Tendenz, nach rechts von der jeweiligen Bewegungsrichtung abzuweichen, ganz genau dieselbe.

Versuchen wir jetzt, der obigen Construction mit der Rechnung zu folgen. Die relative Bewegung werde auf ein mit dem rotirenden Systeme fest verbundenes Coordinatensystem (ξ, η) bezogen, welches in dem Momente $t = o$ (den die Figur wiedergibt) mit x, y zusammenfällt. Bezeichnet man mit B den Winkelabstand von der y-Axe zur Zeit t in der absoluten, mit β den entsprechenden Abstand von der η-Axe in der relativen Bewegung, so ist offenbar:

$$\beta = B - \omega t. \tag{5}$$

Ferner, wenn r den Radiusvector zur Zeit t bezeichnet:

$$\begin{cases} x = r\sin B \\ y = r\cos B \end{cases} \tag{6} \qquad \begin{cases} \xi = r\sin\beta \\ \eta = r\cos\beta. \end{cases} \tag{7}$$

Aus (5) ist abzuleiten:

$$\begin{cases} r\sin\beta = r\sin B\cos\omega t - r\cos B\sin\omega t \\ r\cos\beta = r\cos B\cos\omega t + r\sin B\sin\omega t, \end{cases} \tag{8}$$

oder, indem man x, y aus (2) in (6), $r\sin B$ und $r\cos B$ aus (6) in (8) und endlich $r\sin\beta$ und $r\cos\beta$ aus (8) in (7) substituirt:

$$\xi = (a - b)\sin\omega t\cos\omega t$$
$$\eta = b\cos^2\omega t + a\sin^2\omega t = a - (a - b)\cos^2\omega t.$$

Hierfür aber kann unter Anwendung bekannter goniometrischer Formeln geschrieben werden:

$$\xi = \frac{a-b}{2}\sin 2\omega t, \quad \eta = -\frac{a-b}{2}\cos 2\omega t + \frac{a+b}{2}. \tag{9}$$

$\frac{1}{2}(a - b)$ ist der Radius des gesuchten Kreises, $\frac{1}{2}(a + b)$ der Abstand seines Mittelpunktes m vom Drehungspunkte M auf der η-Axe.

Anstatt nun, wie hier geschehen, bei der Construction von der absoluten Bewegung auszugehen, kann man auch umgekehrt verfahren, indem man sich für irgend eine Entfernung b des Körpers vom Drehungsmittelpunkte M die beliebige relative Geschwindigkeit v_0 in beliebiger Richtung

Digitized by Google

gegeben denkt; zur Vereinfachung werde indessen angenommen, dass v_0 auf dem Radius vector b senkrecht stehe, und zwar sei v_0 im Sinne der Rotation des Systemes (von West nach Ost) positiv gerechnet. Alsdann ist $v_0 + b\omega$ die absolute west-östliche Geschwindigkeit des Körpers zur Zeit $t = o$, für welche sich nach (3) der Ausdruck: $(U_x)_0 = a\omega$ ergibt; man hat also die Relation:

$$a\omega = v_0 + b\omega, \text{ oder } a - b = \frac{v_0}{\omega}, \tag{10}$$

durch welche die Gleichungen (9) schliesslich in folgende übergehen:

$$\xi = \frac{v_0}{2\omega} \sin 2\omega t, \qquad \eta = -\frac{v_0}{2\omega} \cos 2\omega t + \left(b + \frac{v_0}{2\omega}\right). \tag{11}$$

Somit ist:

$$\begin{cases} \varrho = \frac{v_0}{2\omega} \text{ der Radius des Trägheitskreises,} \\ \eta_m = b + \frac{v_0}{2\omega} \text{ die } \eta\text{-Coordinate seines Mittelpunktes } m. \end{cases} \tag{11'}$$

Diese Gleichungen geben uns über die relative Trägheitsbewegung des Körpers jeden gewünschten Aufschluss. Zunächst kann man ableiten:

$$\frac{d\xi}{dt} = v_0 \cos 2\omega t; \qquad \frac{d\eta}{dt} = v_0 \sin 2\omega t.$$

Daraus aber: $v = \sqrt{\left(\frac{d\xi}{dt}\right)^2 + \left(\frac{d\eta}{dt}\right)^2} = v_0$,

d. h. die relative Trägheitsbewegung ist eine gleichförmige, unterscheidet sich also von der absoluten Trägheitsbewegung im freien Raume nur dadurch, dass ihre Bahn nicht geradlinig, sondern gekrümmt ist. Bei dem für unsere Figuren angenommenen Drehungssinn des Systemes, welcher mit demjenigen der Nordhemisphäre übereinstimmt, liegt der Krümmungsmittelpunkt stets auf der rechten Seite der Bahn, denn die Mittelpunktscoordinate η_m des Kreises wird $< b$, sobald v_0 negativ wird, d. h. die ursprüngliche relative Geschwindigkeit von Ost nach West gerichtet ist. (Für $v_0 = o$ wird $\eta_m = b$, $\varrho = o$ und $a = b$, d. h. der Punkt bleibt in relativer Ruhe, während seine absolute Bahn aus einem Kreise besteht. — Für $v_0 = -b\omega$ wird $\eta_m = +\frac{1}{2}b$ und $a = o$: die absolute Bahn besteht aus einer Pendelbe-

Digitized by Google

wegung in einer geraden Linie. Nun wechselt a das Vorzeichen, d. h. für noch geringere Geschwindigkeiten v_0 werden die Ellipsen in entgegengesetztem Sinne durchlaufen. — Für $v_0 = -2b\omega$ wird $\eta_m = o$, $\varrho = b$ und $a = -b$: der Mittelpunkt m des relativen Trägheitskreises fällt mit dem Drehungsmittelpunkte M zusammen, die absolute Bahn ist wieder, wie für $v_0 = o$, ein Kreis, der Sinn der Rotation aber der entgegengesetzte, wie vorher).

Die Winkelgeschwindigkeit 2ω der relativen Trägheitsbewegung ist doppelt so gross als diejenige der Rotation des Systemes, die relative Bahn wird somit in der Umlaufszeit T des Systemes zweimal durchlaufen. Auch die Figuren ergeben unmittelbar — wie oben schon angedeutet — eine Umlaufszeit von 12 Secunden, während für das System 24 Secunden angenommen waren. Da nun unsere Untersuchung mit einem hohen Grade der Annäherung auf die Umgebung des Nordpols der Erde angewandt werden kann, so gelangt man direct zu dem interessanten Resultate, dass ein an die Erdoberfläche gebundener, sonst aber vollkommen frei bewegter Körper von der ursprünglichen Richtung doppelt so stark abweicht, wie die Ebene des Foucault'schen Pendels.

Der Werth von ω ist 0,000 072 92 m, sodass sich die die Länge des Radius ϱ bei einer Geschwindigkeit von $v =$ 10 m, welche derjenigen eines frischen Windes gleichkommt, zu etwa 69 km ergibt; der Körper überschreitet also bei dieser Geschwindigkeit nur wenig den Raum zwischen zwei aufeinanderfolgenden Breitengraden.

Auf einer nicht rotirenden Ebene kann eine Bahn, wie sie sich für die relative Bewegung als Trägheitsbahn ergeben hat, durch eine stets von links nach rechts, senkrecht zur jeweiligen Richtung wirkende physikalische Kraft $A = v^2/\varrho$ erzeugt werden: substituirt man aber für ϱ den Werth aus (11′), so kommt:

$$A = 2v\omega. \tag{12}$$

Die Bewegung auf der rotirenden Umgebung des Poles darf man somit wie eine absolute behandeln, wenn man ausser allen, für gewöhnlich zu berücksichtigenden Kräften

Digitized by Google

noch diese eine Kraft A hinzufügt; dieselbe wird in der neueren Meteorologie als „ablenkende Kraft der Erdrotation" bezeichnet.

Ein Luftstrom in der Nähe des Nordpoles kann in irgend welcher Richtung nur dann geradlinig fliessen, wenn eine von rechts nach links gerichtete Kraft im Betrage von $2v\omega$ diese Abweichung von der Trägheitsbahn ermöglicht; der Luftdruck wird also dementsprechend im Luftstrome von links nach rechts ansteigen müssen. — Ebenso würde die Flüssigkeit in einem irgendwie gerichteten geradlinigen Flussbette rechts ein wenig höher stehen als links, und zwar ergibt sich, unabhängig von der Natur der tropfbaren Flüssigkeit:

$$\frac{H-H_0}{L} = \frac{2v\omega}{g}$$ [1])

wenn $H-H_0$ die Höhendifferenz zwischen den beiden Fluss-

1) Es wird sogleich bewiesen werden, dass dieser Gleichung in irgend einer Breite φ die folgende entspricht:

$$g(H-H_0) = 2v\omega\sin\varphi \,.\, L.$$

Beispielsweise hat $2\omega\sin\varphi$ für $\varphi = 50^0$ den Werth 0,000 111 7; für eine Flussbreite $L = 100$ m und eine Geschwindigkeit $v = 10$ m ergibt sich hieraus $H-H_0 = 0{,}0114$ m. In jeder Horizontalschicht ist somit der Druck des Wassers rechts um etwa 1,14 cm Wasserhöhe grösser als links. Dieser Betrag erscheint allerdings sehr unbedeutend; indessen ist der Geologe daran gewöhnt, geringfügige, aber constante Einflüsse grosse Wirkungen hervorbringen zu sehen. Daher dürfte die so häufig wiederkehrende und beispielsweise am unteren Laufe der Elbe, Weser, Themse, Seine und Gironde, ferner an der Donau, Wolga und den übrigen südrussischen Flüssen so deutlich hervortretende Erscheinung, dass die rechte Seite des Flusses von Hügelreihen unmittelbar begrenzt wird, während sich links ein ziemlich breiter Streifen ganz flachen Landes am Strombette hinzieht, auf eine allmähliche Verlagerung des letzteren von links nach rechts durch die Axendrehung der Erde zurückzuführen sein. In neuerer Zeit hat diese bereits von Baer aufgestellte Erklärung vielfach Widerspruch gefunden.

Mit Leichtigkeit ergibt sich aus obigen Erörterungen die Beziehung zwischen Windrichtung, Windstärke und Luftdruckvertheilung, welche in dem Buys-Ballot'schen Gesetze einen empirischen Ausdruck gefunden hat. Näheres darüber findet man in den Arbeiten von Guldberg und Mohn im 12. Bd. der Zeitschr. der österr. Ges. für Meteor., p. 49, 177, 257 u. 273. 1877; ferner Sprung, Ann. d. Hydr. u. maritim. Meteorol. 8. Jahrg. p. 603. 1880 u. Beibl. 5. p. 237. 1881.

Digitized by Google

ufern, L die Breite des überall gleichschnell fliessenden Flusses bezeichnet.

Der specielle Fall der Trägheitsbewegung in der Umgebung der Pole wurde im Vorstehenden besonders deswegen so ausführlich behandelt, weil sich hier die Construction der Bahnlinien auf Grund einiger allgemein bekannter Lehren der Physik ausführen lässt. Für andere geographische Breiten wird die Aufgabe erheblich schwieriger, indessen lassen sich auch hier mit Hülfe unserer Auffassung des Vorganges einzelne Resultate unmittelbar gewinnen.

Der Zustand relativer Ruhe eines Körpers, welchen derselbe auf der Horizontalebene in irgend einer Polhöhe φ erfahrungsgemäss von selbst beibehält, besteht — absolut genommen — aus einer kreisförmigen Oscillation unter dem Einflusse einer polwärts gerichteten Componente $r\omega^2 \sin\varphi$ der Anziehungskraft der Erde. Für die bei der absoluten Bewegung erforderlichen Kräfte ist es nun aber offenbar ganz gleichgültig, ob der Breitenkreis von West nach Ost oder von Ost nach West mit der Geschwindigkeit $r\omega$ durchlaufen wird. In letzterem Falle ist aber die relative Bewegung des Körpers eine ostwestliche mit der relativen Geschwindigkeit $v = 2r\omega$; letztere Bewegung ist somit gerade so wie die relative Ruhe ein specieller Fall der relativen Trägheitsbewegung. Nur in zwei ganz bestimmten Fällen der relativen Geschwindigkeit vermag also ein freier Körper im Breitenkreise zu verharren, während man früher annahm, dass das schliessliche Resultat jeder Ablenkung durch die Erdrotation in einer Bewegung parallel den Breitenkreisen bestehe. — Leicht erkennt man, dass der horizontale Krümmungsradius des Breitenkreises, dessen Krümmung ja durch Vergleichung mit der geodätischen Linie (auf der Kugel mit dem grössten Kreise) bestimmt werden muss, gleich ist der Seitenlinie $r/\sin\varphi$ desjenigen Kegels, welcher in der Polhöhe φ die Erdoberfläche ringsum berührt. Die „ablenkende Kraft der Erdrotation" ist also in diesem Falle $= (2r\omega)^2 . (\sin\varphi/r)$, wofür nach der obigen Relation $v = 2r\omega$ der Ausdruck $A = 2v\omega\sin\varphi$ geschrieben werden kann. Die „ablenkende Kraft" ist also

Digitized by Google

in der Breite φ (wenigstens für die Geschwindigkeit $v = 2r\omega$) kleiner als am Pole, wo sich der Werth $2v\omega$ ergeben hatte; die Richtung ist dieselbe wie dort: senkrecht zur Bahn, nach rechts auf der nördlichen, nach links auf der südlichen Hemisphäre, und zwar wird hierdurch der Einfluss der Erdrotation vollständig repräsentirt, weil die betrachtete relative Trägheitsbewegung eine gleichförmige ist.

Zur Vervollständigung und Generalisirung dieses Resultates möge das allgemeine Problem der absoluten Bewegung unter dem Einflusse der polwärts gerichteten Kraft $r\omega^2 \sin\varphi$ hier kurz behandelt werden.

Bezeichnet V die absolute Geschwindigkeit parallel der Oberfläche des Rotationskörpers, Θ das Azimuth der absoluten Bewegung (von Nord über Ost nach Süd positiv gerechnet), und ds das Bahnelement, so wird das Princip der lebendigen Kraft durch folgende Gleichung dargestellt:

$$d(\tfrac{1}{2}V^2) = r\omega^2 \sin\varphi\, ds \cos\Theta.$$

Da aber, wie geometrisch unmittelbar ersichtlich, $-dr/(ds\cos\Theta) = \sin\varphi$, so kann dieselbe geschrieben werden:

$$d(\tfrac{1}{2}V^2) = -r\omega^2\, dr,$$

aus deren Integration sich ergibt:

$$V^2 = D - r^2\omega^2 \tag{13}$$

(D eine Constante). Ferner liefert das Princip der Erhaltung der Flächen:

$$V\sin\Theta = \frac{C}{r}. \tag{14}$$

In diesen beiden Gleichungen ist das allgemeine Problem enthalten und bis zu einem gewissen Grade bereits gelöst. Aus (14) ergibt sich nämlich zunächst: $V^2\cos^2\Theta = V^2 - C^2/r^2$, und nach Einführung des Werthes von V^2 aus (13):

$$V\cos\Theta = \sqrt{D - r^2\omega^2 - \frac{C^2}{r^2}}. \tag{15}$$

Die Ausdrücke (14) und (15) enthalten die west-östliche und die süd-nördliche Componente der absoluten Geschwindigkeit als Functionen des Abstandes r von der Axe; man hat davon nur die Geschwindigkeiten der Erdoberfläche an der betreffenden Stelle zu subtrahiren, um die entsprechenden Componenten $v\sin\vartheta$ und $v\cos\vartheta$ der relativen Geschwindigkeit zu erhalten; dabei ergibt sich:

Digitized by Google

$$(16) \qquad v\sin\vartheta = \frac{C}{r} - r\omega, \qquad v\cos\vartheta = \sqrt{D - r^2\omega^2 - \frac{C^2}{r^2}}.$$

Durch Quadriren und Addiren dieser Gleichungen gelangt man zur folgenden:

$$(17) \qquad v^2 = D - 2C\omega = v_0^2.$$

Die Geschwindigkeit der relativen Trägheitsbewegung ist also in jeder beliebigen Breite der Erdoberfläche constant, geradeso wie es sich oben für die Umgebung des Poles ergeben hatte.

Nach einem allgemeinen, für alle Rotationskörper gültigen Satze lässt sich ferner der Radius ϱ der geodätischen Krümmung einer beliebigen, in der Oberfläche des Rotationskörpers verlaufenden Curve durch:

$$\varrho = \frac{r\cos\vartheta\, ds}{d(r\sin\vartheta)}$$

ausdrücken; substituirt man aber in $d(r\sin\vartheta) = r\cos\vartheta\, d\vartheta + \sin\vartheta\, dr$ die beiden, aus der ersten der Gleichungen (16) mit Rücksicht auf (17) gewonnenen Werthe:

$$\cos\vartheta\, d\vartheta = -\frac{1}{v}\left(\frac{C}{r^2} + \omega\right)dr \text{ und } \sin\vartheta = \frac{1}{v}\left(\frac{C}{r} - r\omega\right),$$

so kommt:

$$\varrho = -\frac{v\cos\vartheta\, ds}{2\omega\, dr}, \text{ oder, da } \frac{\cos\vartheta\, ds}{-dr} = \frac{1}{\sin\varphi}$$

$$(18) \qquad \varrho = \frac{v}{2\omega\sin\varphi}.$$

Dieser Werth des Krümmungsradius ϱ der relativen Trägheitsbahn entspricht vollkommen dem oben (vgl. Gl. 11′) für die Umgebung des Poles gefundenen Werthe $\varrho = \frac{1}{2}v/\omega$, und lässt erkennen, dass die Bahn um so schwächer gekrümmt ist, jemehr man sich dem Aequator nähert; für letzteren selbst ($\varphi = o$) geht sie in die geodätische Linie über; auf der südlichen Hemisphäre ist φ negativ, und hat somit auch der Krümmungsradius das entgegengesetzte Vorzeichen wie auf der Nordhemisphäre: Der Krümmungsmittelpunkt liegt hier auf der rechten, dort auf der linken Seite der Trägheitsbahn. Der Beweis dieser Behauptung ist leicht mit Hülfe einer genaueren Betrachtung des Ausdruckes für $\sin\vartheta$ in der ersten der Gleichungen (16) zu

Digitized by Google

führen; setzt man z. B. fest, dass $\sin\vartheta = 0$ werden soll für $r = r_0$, so ist dieselbe zu schreiben:

$$\sin\vartheta = \frac{\omega}{v}\left(\frac{r_0^2}{r} - r\right).$$

Betrachtet man nun zwei Stellen der Erdoberfläche mit dem gleichen Abstande r_0 von der Axe, von denen die eine auf der nördlichen, die andere auf der südlichen Hemisphäre gelegen ist, so ist $\sin\vartheta$ in beiden Fällen $= 0$, d. h.: die Bewegung eine rein südnördliche; im weiteren Verlaufe dieser Bewegungen wird aber r auf der nördlichen Hemisphäre kleiner und damit $\sin\vartheta > 0$; auf der südlichen dagegen wird r grösser und damit $\sin\vartheta < 0$: der Körper entfernt sich also dort nach rechts, hier nach links aus dem Meridian.

Verfolgt man die Bewegung (beispielsweise für die nördliche Hemisphäre) noch weiter, so ergibt sich, dass:

dem Werthe $\vartheta = 90^0$ der Abstand $r_1 = -\frac{v}{2\omega} + \sqrt{r_0^2 + \left(\frac{v}{2\omega}\right)^2}$

„ „ $\vartheta = 270^0$ „ „ $r_2 = +\frac{v}{2\omega} + \sqrt{r_0^2 + \left(\frac{v}{2\omega}\right)^2}$

entspricht; den Werth 360^0 erreicht ϑ wieder für $r = r_0$, also in derselben geographischen Breite, in welcher $\vartheta = 0$ war, leicht kann man aber überschauen, dass der Körper hierbei nicht zum Meridian des Ausgangspunktes zurückkehrt, sondern einen weiter westlich gelegenen Meridian erreicht; da nämlich die Krümmung der Bahn continuirlich abnimmt, während ϑ die Werthe von 90^0 bis 270^0 durchläuft, so muss schon der südlichste Punkt der Bahn weiter westwärts liegen als der vorhergehende nördlichste Punkt. Die Bewegung ist also zwischen zwei bestimmte Breitenkreise eingeschlossen und führt den Körper in vielen, nahezu kreisförmigen Windungen allmählich nach Westen. Vermuthlich steht dieses Fortrücken im Zusammenhang mit einer Eigenthümlichkeit der entsprechenden absoluten Bewegung, welche dieselbe mit derjenigen des sphärischen Pendels gemein hat: bekanntlich zeigen hier die zeitlich aufeinanderfolgenden höchsten Lagen ein regelmässiges Fortschreiten in bestimmter Richtung auf einem horizontalen Kreise.

Die correcte Darstellung der relativen (oder absoluten)

Digitized by Google

Bahn in Form einer Gleichung zwischen den geographischen Coordinaten φ und λ setzt voraus, dass die Form des Rotationskörpers bekannt, also r als eine bestimmte Function der Polhöhe φ gegeben sei: $r = r(\varphi)$ (z. B. für die Kugel $r = R\cos\varphi$; für das Sphäroid $r = R\cos\varphi/\sqrt{1-\varepsilon^2\sin^2\varphi}$). Da $v\sin\vartheta = r\,(d\lambda/dt)$, und $v\cos\vartheta = -1/\sin\varphi\,(dr/d\varphi)\,(d\varphi/dt)$ ist, so wären die Gleichungen (16) zunächst zu schreiben:

$$(19)\qquad \begin{cases} \dfrac{d\lambda}{dt} = \dfrac{C - r^2\omega}{r^2} \\ \dfrac{d\varphi}{dt} = -\sin\varphi\,\dfrac{1}{\dfrac{dr}{d\varphi}}\sqrt{D - r^2\omega^2 - \dfrac{C^2}{r^2}} \end{cases}$$

und hieraus ergibt sich durch Elimination von dt das auszuführende Integral:

$$(20)\qquad \lambda = -\int_{\varphi_0}^{\varphi} \frac{(C - r^2\omega)\dfrac{dr}{d\varphi}\,d\varphi}{r\sin\varphi\,\sqrt{Dr^2 - r^4\omega^2 - C^2}}$$

in welchem die Constanten D und C nach (16) durch die Werthe von v, ϑ und r, oder nach (14) und (15) durch die Werthe von V, Θ und r im Anfangszustande ausgedrückt werden können:

$$(21)\qquad \begin{cases} D = v^2 + 2r_0^2\omega^2 + 2vr_0\omega\sin\vartheta_0 & (= V_0^2 + r_0^2\omega^2) \\ C = r_0^2\omega + vr_0\sin\vartheta_0 & (= V_0 r_0\sin\Theta_0) \end{cases}$$

Lohnend erscheint die Erledigung dieser auf elliptische Functionen führenden Aufgaben deswegen nicht, weil erstens die Function r von φ für die Erde nicht einmal ganz sicher angegeben werden kann, und zweitens die sorgfältige Ermittelung der Bahnlinien für die Meteorologie nur eine untergeordnete Bedeutung hat; denn die frühere Ansicht, dass die Lufttheilchen den Trägheitsbahnen wirklich folgten, ist durch die synoptischen Wetterkarten, welche die gleichzeitigen Zustände auf grossen Gebieten kennen lehren, vollkommen widerlegt. Man darf jetzt sogar behaupten, dass in Wirklichkeit nicht einmal der Krümmungssinn der Trägheitsbahnen der häufigere ist: es gibt viel mehr „cyclonal“ als „anticyclonal“ gekrümmte Windbahnen.

Von grösstem Interesse ist dagegen die Erkenntniss,

Digitized by Google

dass die Tendenz zur Richtungsänderung durch die Erdrotation weit grösser und allgemeiner ist, als man früher annahm; entsprechend der Gleichung (12) kann die von links nach rechts wirkende „ablenkende Kraft" nach dem Werthe für ϱ in (18) geschrieben werden:

$$A = 2v\omega \sin \varphi \tag{22}$$

wo φ für die nördliche Hemisphäre positiv, für die südliche negativ zu nehmen ist. Die dynamischen Differentialgleichungen für horizontale Bewegungen auf der rotirenden Erdoberfläche sind somit bei einem rechtwinkeligen Coordinatensystem, dessen positive y-Axe sich von der positiven Richtung der x-Axe aus nach links erstreckt, die folgenden:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = X + 2\omega \sin\varphi \frac{dy}{dt}, \qquad \frac{d^2y}{dt^2} = Y - 2\omega \sin\varphi \frac{dx}{dt}. \tag{23}$$

Bei Bewegungen einer Flüssigkeit bestehen die gegebenen Kräfte im allgemeinen nur aus den Druckkräften, sodass X und Y beziehungsweise durch $-1/\sigma\,(dp/dx)$ und $-1/\sigma\,(dp/dy)$ (σ = Dichtigkeit) zu ersetzen sind. Mit Bezug auf die Anwendung dieser Gleichungen und die bei beliebig gerichteten Bewegungen erforderliche Erweiterung derselben sei auf die in neuerer Zeit in erfreulicher Weise sich mehrenden theoretischen Untersuchungen meteorologischer Vorgänge hingewiesen[1]); da indessen im Anschluss an obige Vorstellungen die verticalen Kräfte leicht ermittelt werden können, so möge hier eine kurze Besprechung derselben folgen.

Bei Bewegungen parallel der Erdoberfläche hat der vertical nach unten gerichtete Druck N offenbar den Werth:

$$N = G - \frac{V^2}{R} = G - \frac{V^2\cos^2\Theta}{R_1} - \frac{V^2\sin^2\Theta}{R_2}.$$

worin G die verticale Componente der beschleunigenden Kraft der Anziehung, und R den Krümmungsradius desjenigen Normalschnittes bezeichnet, welcher die Richtung der absoluten Bewegung berührt; R_1 und R_2 aber bezeichnen

1) W. Ferrel: Meteorological researches; Report of the Superintendent of the U. S. coast- and geodetic survey for 1875 und 1878. — C. M. Guldberg et H. Mohn: Études sur les mouvements de l'atmosphère; programme de l'Université de Christiania pour 1876 et 1880. — J. Finger: Wien. Ber. p. 7. Jahrg. 1877 und 1880.

Digitized by Google

die Krümmungsradien der Hauptnormalschnitte des Rotationskörpers: parallel dem Meridian und dem Breitenkreise, und zwar ist:

$$\frac{1}{R_1} = -\sin\varphi\,\frac{d\varphi}{dr},\quad \frac{1}{R_2} = \frac{\cos\varphi}{r}.$$

Für Θ ist das Azimuth ϑ der relativen Bewegung einzuführen; nach (14), (15) und (16) hat man:

$$V\cos\Theta = v\cos\vartheta;\quad V\sin\Theta = v\sin\vartheta + r\omega.$$

Demnach ist:

$$N = G - \left(\frac{v^2\cos^2\vartheta}{R_1} + \frac{v^2\sin^2\vartheta}{R_2}\right) - \frac{r^2\omega^2}{R_2} - \frac{2rv\omega\sin\vartheta}{R_2},$$

oder, wenn in die letzten zwei Glieder der vorstehende Ausdruck für R_2 eingeführt wird:

$$N = \overbrace{G - r\omega^2\cos\varphi} - 2v\omega\cos\varphi\sin\vartheta - \frac{v^2}{R'}, \tag{24}$$

wo R' den Krümmungsradius des Normalschnittes parallel der relativen Bewegungsrichtung ϑ bedeutet. Die beiden ersten Glieder vereinigen sich zur Beschleunigung g der Schwerkraft:

$$G - r\omega^2\cos\varphi = g. \tag{25}$$

Hat die Bewegung des Körpers eine verticale Componente, so wird dieselbe Gleichung (24) gültig sein, wenn darin v die Geschwindigkeit der horizontalen Projection der Bewegung, und ϑ deren Azimuth bedeutet. An der Grösse der Kraft N wird die verticale Componente der Bewegung nur dann etwas ändern, wenn letztere nicht gleichförmig ist, und zwar entspricht die Aenderung dem Ausdrucke d^2h/dt^2 für die verticale Beschleunigung. Der ganze Complex der verticalen Kräfte ist als eine modificirte Schwerkraft g zu betrachten, sodass derselbe — anstatt g allein — in die Differentialgleichung:

$$dp = -\sigma g\,dh$$

der barometrischen Höhenformel einzuführen ist, wenn man den Bewegungszustand der Atmosphäre bei Ableitung der Formel berücksichtigen will. Nach der Zustandsgleichung der Gase ist die Dichtigkeit σ in folgender Weise abhängig vom Druck p und der absoluten Temperatur T:

$$p = \sigma K T$$

(K die Gasconstante der atmosphärischen Luft).

Digitized by Google

Wird die Aenderung der Zusammensetzung der Luft mit der Höhe ausser Acht gelassen und die Temperaturabnahme nach oben — dem gewöhnlichen Gebrauche entsprechend — als constant betrachtet: $T = T_0 - \varepsilon h$, so ergibt sich schliesslich folgende Differentialgleichung:

$$(26) \qquad K\frac{dp}{p} = -\frac{dh}{T_0 - \varepsilon h}\left(g - 2v\omega\cos\varphi\sin\vartheta - \frac{v^2}{R'} + \frac{d^2h}{dt^2}\right).$$

(Genau genommen ist g noch eine Function der Höhe h und der geographischen Breite φ.) Diese Gleichung ist für die Meteorologie insofern von grosser Bedeutung, als sie die horizontale Vertheilung des Luftdrucks in irgend einer Höhe h zu bestimmen gestattet, falls diese Vertheilung z. B. im Meeresniveau (h = 0) bekannt ist, und hinsichtlich der Beurtheilung der Temperaturen und des Bewegungszustandes genügende Anhaltspunkte gegeben sind.

Um beispielsweise die Grösse des Einflusses der horizontalen Luftbewegung auf die verticale Druckvertheilung kurz zu untersuchen, werde angenommen, dass die Temperatur überall $= T_0$, also $\varepsilon = 0$ sei; da auch $d^2h/dt^2 = 0$, so ergibt die Integration:

$$T_0 K l\frac{p_0}{p} = (h - h_0)\left(g - 2v\omega\cos\varphi\sin\vartheta - \frac{v^2}{R'}\right).$$

Für die ruhende Atmosphäre hätte man:

$$(27) \qquad T_0 K l\frac{p_0}{p} = (h - h_0)g.$$

Wird nun vorausgesetzt, dass p (der Luftdruck im oberen Niveau) in beiden Gleichungen denselben Werth hat, so ergibt die Subtraction:

$$T_0 K l\frac{p_0}{p_0} = (h - h_0)\left(2v\omega\cos\varphi\sin\vartheta + \frac{v^2}{R'}\right).$$

Ersetzt man hierin $h - h_0$ durch den Werth aus (27), und die Verhältnisse p_0/p etc. durch die Verhältnisse B_0/B etc. der Barometerstände, so ergibt sich schliesslich:

$$(28) \qquad \frac{B_0}{B_0} = \left(\frac{B_0}{B}\right)^{\frac{1}{g}\left(2v\omega\cos\varphi\sin\vartheta + \frac{v^2}{R'}\right)}.$$

Es bedeute z. B. $B = 620$ mm den Barometerstand der Schneekoppe, $B_0 = 748$ mm den entsprechenden Barometer-

Digitized by Google

stand zu Breslau (Niveaudifferenz etwa 1450 m), es sei ferner $v = 30$ m (Geschwindigkeit eines heftigen Sturmes) und $\varphi = 51^0$; alsdann berechnet sich der Exponent rechts zu $0{,}000\,280\,8 \sin\vartheta + 0{,}000\,014\,4$. Seine extremen Werthe und die entsprechenden Werthe von B_0 im Niveau von Breslau sind folgende:

	Exponent.	B_0(mm)
für $\vartheta = 90^0$ (Westwind):	$0{,}000\,295\,2$	747,958,
für $\vartheta = 270^0$ (Ostwind):	$-0{,}000\,266\,4$	748,037.

Daraus folgt, dass unter sonst gleichen Verhältnissen der Luftdruck an der Unterseite des 1450 m hohen, mit einer Geschwindigkeit von 30 m fliessenden Luftstromes, bei gleichem Luftdruck an der Oberseite, bei Ostwind um etwa 0,079 mm höher sein wird als bei Westwind. Hätte man das Glied v^2/R' vernachlässigt, so würde sich für Westwind ergeben haben $B_0 = 747{,}960$, und die Differenz zwischen West- und Ostwind zu 0,080 mm. Der Einfluss dieses Gliedes ist somit sehr unbedeutend.

Uebrigens ist der ganze Effect der horizontalen Luftbewegungen insofern als sehr geringfügig zu bezeichnen, als die Luftdruckänderung von 0,08 mm an unseren Barometern kaum noch beobachtet werden kann. Da nun die horizontalen, durch die Axendrehung der Erde bedingten Kräfte von derselben Ordnung sind (Gl. 22), wie die soeben betrachteten verticalen, und in der Breite von 45^0 ihnen genau gleich werden, so erhebt sich die Frage, woher es komme, dass die ersteren für die Meteorologie von so grosser Bedeutung sind; der Grund liegt einfach darin, dass in horizontaler Richtung weit grössere Dimensionen zur Verfügung stehen. Kommt es doch z. B. gar nicht selten vor, dass das ganze Gebiet zwischen den Alpen und dem südlichen Skandinavien von ein und demselben Luftstrome eingenommen wird, wobei die Druckdifferenz zu beiden Seiten des Stromes (in der Richtung senkrecht zu den Isobaren gemessen) etwa 30—40 mm beträgt. Hieraus berechnet sich für die Länge eines Aequatorgrades (111 km) ein „Gradient" von 2,5 bis 3,3 mm, und für die Länge von $1^1/_2$ km (wie sie oben in verticaler Richtung in Betracht gezogen wurde) ergibt sich

Digitized by Google

die mit unseren Barometern nicht mehr zu messende Differenz von 0,039 mm. Wird also in etwa 50° Breite ein bisher ruhendes, von West nach Ost sich erstreckendes Luftparallelepiped von $1^1/_2$ km Höhe und Breite in stürmische Bewegung versetzt, so muss sich gleichzeitig die Druckdifferenz an den einander gegenüber liegenden Flächen sowohl in horizontaler als auch in verticaler Richtung um etwa 0,04 mm ändern. Umgekehrt genügt aber auch die Erzeugung und Andauer so geringer Druckunterschiede, um die stürmische Bewegung allmählich hervorzurufen; im Grunde genügt hierzu aber schon die horizontale Druckdifferenz, und hätte man die Vorgänge, wenn sie sich in dieser Anordnung vollziehen, so aufzufassen, dass die Bewegung der Lufttheilchen im ersten Momente in der Richtung des Gradienten erfolgt, welche aber mit wachsender Geschwindigkeit und abnehmender Beschleunigung mehr und mehr verlassen wird, bis die Richtung der gleichförmig gewordenen Bewegung schliesslich zur Richtung des Gradienten senkrecht steht, oder — bei Anwesenheit von Reibungswiderständen, welche eine Componente des Gradienten parallel dem Luftstrome nach vorn erforderlich machen — sich dieser senkrechten Richtung wenigstens bis zu einem gewissen Grade nähert. Die Aenderung der verticalen Druckdifferenz ist erst als eine Folge des Bewegungszustandes zu betrachten, indem dessen Effect hier als eine blosse Verringerung der Schwerkraft aufgefasst werden kann.

Eine weitere wichtige Frage ist diejenige nach der Beziehung zwischen der verticalen Druckvertheilung und dem Zustande der Bewegung in derselben Richtung. Wenn ausser der Verschiedenheit des Druckes keine bewegenden Kräfte vorhanden sind, so ist die Gleichung (26) zu verwenden und geht für $v = 0$ über in:

$$T_0 K \frac{dp}{p} = -dh\left(g + \frac{d^2h}{dt^2}\right).$$

Es werde angenommen, dass $d^2h/dt^2 = b$ eine constante Grösse sei. Verfährt man ganz ähnlich wie vorher, so ergibt sich schliesslich:

$$\frac{\overline{B_0}}{B_0} = \left(\frac{\overline{B_0}}{B}\right)^{-\frac{b}{g}}.$$

Digitized by Google

($\overline{B}_0$ ist der Werth des Barometerstandes B im unteren Niveau für den Zustand der gleichförmigen Bewegung). Fragt man z. B., wie gross b im Falle der oben angewandten Werthe für $\overline{B}_0$ und B werden wird, wenn die Relation $\overline{B}_0 . 748{,}1 = B_0 748{,}0$ besteht, die Druckdifferenz im Zustande der beschleunigten Bewegung also um 0,1 mm grösser ist als im Zustande der Ruhe oder gleichförmigen Bewegung, so ergibt sich eine aufwärts gerichtete Beschleunigung von $b = 0{,}007$ m pro Sec.

(Hat die Luft gleichzeitig eine ostwestliche Componente der Geschwindigkeit im Betrage von 25 bis 30 m, so wird die Druckabnahme von unten nach oben um $0{,}10 + 0{,}04 = 0{,}14$ mm grösser sein müssen als im Zustande der Ruhe.)

Wird auf irgend eine Weise, z. B. durch aufwärts gerichtete Abfuhr der Luft in der Höhe eine Zunahme der verticalen Druckdifferenz von 0,1 mm erzeugt und erhalten, so muss ein Aufsteigen der Luft eintreten, und man kann durch Integration der obigen Gleichung $d^2h/dt^2 = b$ die Geschwindigkeit ermitteln, welche die Lufttheilchen bei Zurücklegung einer Strecke $h - h_0$ von $1^1/_2$ km erlangen. Da b als constant vorausgesetzt wurde, so ergibt sich:

$$\frac{dh}{dt} = \sqrt{2b(h-h_0)}\,.$$

Für den obigen Werth von b erhält man $dh/dt = 4{,}58$ m pro Sec. Bei dieser verticalen Bewegung tritt bekanntlich infolge der Erdrotation wieder eine horizontale Componente der Bewegung auf, falls dieselbe nicht durch Druckdifferenzen verhindert wird. Die Tendenz, bei einer aufsteigenden Bewegung nach Westen abzuweichen, wird durch den Ausdruck $2(dh/dt)\,\omega\cos\varphi$ repräsentirt, wie mit Hülfe des Princips der Erhaltung der Flächen leicht nachgewiesen werden kann.

Hamburg, Juni 1881.

XI. *Ueber die Vermittelung der Fernewirkungen durch den Aether; von Georg Helm in Dresden.*

Schon vielfach ist die Aufmerksamkeit der Physiker auf die eigenthümliche Erscheinung hingelenkt worden, dass die

Digitized by Google

mathematischen Formen, auf welche die Potentialtheorie, insbesondere die Theorie der magnetischen und electrischen Erscheinungen führt, sich in der Hydrodynamik und Elasticitätslehre wiederfinden; oft lässt sich ja dieselbe Formel aus dem einen Gebiete in das andere umdeuten, aus der Theorie der Fernewirkungen in die Theorie des stetig den Raum erfüllenden Mediums. Englische Physiker haben versucht, diese innigen mathematischen Beziehungen zu neuen physikalischen Anschauungsweisen zu verwerthen: grundlegend in den allgemeinen Umrissen hat Faraday, in bestimmter mathematischer Ausdrucksweise Maxwell[1]) electrische und magnetische Erscheinungen dem Einflusse eines Mediums zugeschrieben, und von Thomson ist versucht worden, auf die Helmholtz'schen Integrale der hydrodynamischen Differentialgleichungen einen neuen Atomismus zu gründen.

Als Fortschritte inductiver Erkenntniss werden derartige Untersuchungen besonders dann angesehen werden können, wenn sie die Fernewirkungen zu dem Medium in Beziehung setzen, dessen Annahme bereits zur Erklärung der Strahlung erforderlich ist, zum Aether. Der Versuch, sich des Aethers zur Erklärung noch anderer Erscheinungen als der optischen zu bedienen, erscheint von vornherein als aussichtsvoll. Man muss ja, um die optischen Erscheinungen zu erklären, annehmen, dass der Aether ein Stoff sei, der sich nach den Differentialgleichungen des elastisch festen Körpers bewegt, bedient sich aber dann nur der transversalen Wellen, welche durch diese Gleichungen zugelassen sind. Aber dieselben Differentialgleichungen lassen noch mannichfache andere Vorgänge, longitudinale Wellen, statische Spannungszustände zu: es fragt sich, ob diese zur Erklärung nicht optischer Phänomene herangezogen werden können. Das Problem, das in diesem Aufsatze in Angriff genommen worden ist, stellt sich also zunächst in der Form dar: Haben die Begriffe und Functionen, auf welche die Gravitation, die electrischen und magnetischen Wirkungen zurückgeführt worden sind (z. B. Dichtigkeit, Potential, dielectrisches Moment, electrische Strömung u. s. f.), Bedeutung für den Aether, d. h. für einen

1) Maxwell, A treatise on electricity and magnetism. Oxford 1873.

Digitized by Google

Körper, der sich den Differentialgleichungen des elastisch festen Körpers gemäss bewegt. Ist dies der Fall, so wird sich daraus eine Auffassungsweise der Naturerscheinungen ergeben, welche die Fernewirkungen und die Strahlung umfasst, indem sie beide aus einheitlichen Gesichtspunkten mathematisch zu beschreiben vermag.

Die Optik stellt über ihren Aether fest, 1) nach welchen Gleichungen er sich bewegt, 2) dass es Aether von verschiedener Beschaffenheit gibt, dass nämlich die Bewegungsconstanten des Aethers der verschiedenen physischen Körper verschiedene Grösse besitzen, 3) dass zwischen dem Aether und den ponderablen Molecülen Energieübertragung stattfindet. Ueber die Art dieser Uebertragung lassen sich aber verschiedene Hypothesen bilden, die zur Erklärung der Emission, Absorption, Dispersion u. s. w. genügen. Für uns kommt nun auf diese Energieübertragung alles an, wenn wir eine Vermittelung der Fernewirkungen durch den Aether begründen, wenn wir nur überhaupt die Bewegung der Molecüle im Aether untersuchen wollen, oder mathematisch ausgedrückt: es kommt ausser auf die Differentialgleichungen des Aethers noch auf die zu erfüllenden Grenzbedingungen an. Es wird daher zunächst nöthig sein, dass wir uns eine bestimmte Vorstellung bilden über die Bewegung der Molecüle im Aether überhaupt, und dann wird es bei der Untersuchung der einzelnen Fernewirkungen erforderlich sein, Annahmen über die Energieübertragungen zu machen, welchen diese Wirkungen entspringen.

I. Die Bewegung der Molecüle im Aether. — Die Aberration des Lichtes nöthigt zu der Annahme, dass die Atome sich durch den Aether hindurchbewegen können, sodass dort, wo Aether ist, nach beliebig kurzer Zeit ponderable Materie (und umgekehrt) sein kann, ohne dass dabei ein Widerstand merklich wird. Nun darf man sich diese Bewegung der Atome keinesfalls vorstellen, wie die Bewegung eines starren Körpers in einer Flüssigkeit. Der Aether ist eben keine Flüssigkeit: seine Bewegungsgleichungen lassen nur unendlich kleine Verrückungen aus der Gleichgewichtslage zu, keine Aufhebung des Zusammenhanges der benach-

Digitized by Google

barten Theile auf die Zeit des Atomdurchganges durch das betreffende Raumelement. Es bleibt wohl kaum etwas anderes übrig, als die Annahme, dass alle Atome für den Aether durchdringlich sind. Diese Durchdringung darf jedoch nicht etwa so vorgestellt werden, dass Aether und Atome sich überhaupt gar nicht beeinflussen, dass die letzteren sich bewegen, als wäre der erstere nicht vorhanden. Denn dann wäre nicht nur Emission, Absorption, Dispersion unmöglich, es würde auch sogar eine mit der Aberration in innigster Beziehung stehende Erscheinung unerklärt bleiben, die Entrainirung[1]), wonach das Licht in bewegten Körpern eine andere, vom Brechungsexponenten und der Geschwindigkeit abhängige Fortpflanzungsgeschwindigkeit besitzt, als in ruhenden. Eine klare anschauliche Vorstellung von dem Vorgange der Durchdringung der Atome durch den Aether gewinnt man, wie mir scheint, wenn man sich einer anderen Hypothese erinnert, zu der die Aberration nöthigt. Denken wir uns die Erde auf ihrer Bahn um die Sonne. Der Aether des freien Weltraumes wird nach einiger Zeit Aether der Erdatmosphäre sein, und nach wenigen Secunden ist diese selbe Aethergruppe Aether des Objectivs eines Beobachtungsfernrohres u. s. f. Wir müssen daher annehmen, dass der Aether ausserordentlich rasch seinen Zustand zu wechseln vermag, da ja doch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit für Transversalwellen in dem angeführten Beispiele sich rasch ändert. Die ponderablen Molecüle, welche durch den Aether hindurchstreichen, ändern den Zustand seiner Beweglichkeit (seine Dichtigkeit oder seine Elasticität). Der Aether in den verschiedenen Körpern ist hiernach als überall aus gleichartiger Substanz bestehend zu denken, die nur unter dem Einflusse von Kräften, welche jenen Körpern charakteristisch sind, einen verschiedenen Grad der Beweglichkeit, verschiedene Werthe der Constanten ihrer Bewegungsgleichungen anzunehmen fähig ist. Nun ist ein physischer Körper im Sinne der Optik ein Conglomerat aus Aether von gewisser Beschaffenheit und aus Molecülen. Was man von dem einen dieser Bestandtheile behauptet, warum kann man es nicht

1) Vergl. Ketteler, Astronomische Undulationstheorie. Bonn 1873.

Digitized by Google

auch von dem anderen annehmen, warum nicht jedes Molecül sich denken als aus jener universellen Substanz bestehend, die einen anderen Grad der Beweglichkeit im freien Aether des Weltraumes, einen anderen im Aether eines Körpers — und eben abermals einen anderen Zustand im Molecül selbst besitzt? Denkt man sich Aether und Molecül als verschiedene Substanzen, so muss man 1) dem letzteren Durchdringlichkeit für den Aether, und 2) dem Aether die Fähigkeit, seine Dichtigkeit oder Elasticität, seine Beweglichkeit ändern zu können, zuschreiben. Denkt man sich aber Aether und Molecül als aus derselben Substanz bestehend, so bleibt nur die zweite dieser Annahmen erforderlich.

Ich nehme also an, dass die Molecüle kleine Volumina (in isotropen Körpern, von denen allein die Rede ist, Kugeln) seien, die mit demselben Stoffe, dem Aether, erfüllt sind, der sich auch ausserhalb derselben, den ganzen Raum stetig erfüllend, befindet. Dieser Stoff besitzt einen anderen Grad der Beweglichkeit im freien Weltraume, einen anderen in der Nähe der Molecüle, einen anderen in den Molecülen. Ausserhalb der Molecüle bewegt sich dieser Stoff gemäss den Differentialgleichungen des elastisch festen Körpers, aber die Constanten der Bewegungsgleichungen sind verschieden im freien Weltraume und in der Nähe der Molecüle, d. i. in den physischen Körpern. In den Molecülen, nehme ich an, bewegt sich der Stoff nach den Differentialgleichungen des flüssigen Körpers; ich mache diese Annahme in Rücksicht auf die magnetischen und electrischen Erscheinungen, die sich aus ihr, wie ich zeigen werde, herleiten lassen. Ich werde kurz den Aether ausserhalb der Molecüle als fest, den in ihnen als flüssig bezeichnen, ohne damit andere Analogien heranziehen zu wollen, als die der Beweglichkeit der kleinsten Theile. Ich kann dann kurz das Molecül als eine Stelle im Raume bezeichnen, wo der Aether verflüssigt wird; bewegt es sich, so bewegt sich die Ursache dieser Verflüssigung, und Stellen, die vorher fest waren, werden flüssig, und umgekehrt. Damit ist noch nichts ausgesagt über die Gesetze, nach denen sich diese Molecüle bewegen. Wir nehmen die Axiome der Mechanik für sie ebenso in Anspruch, wie

Digitized by Google

für die materiellen Punkte der gewöhnlichen Vorstellungsweise. Materielle Punkte sind eben nach unserer Hypothese solche Punkte des Raumes, die in ihrer Umgebung den Aether verflüssigen und sich den mechanischen Axiomen gemäss bewegen. Eine andere Frage ist es freilich, ob die Mechanik des Aethers aus einer umfassenderen Annahme diese Axiome wie unsere weiteren Hypothesen herleiten kann. Dieses Problem liegt tiefer und ist in der vorliegenden Arbeit nirgends berührt. — Die Geschwindigkeit eines ponderablen Körpers ist nun nicht etwa die Geschwindigkeit des in ihm befindlichen Aethers, weder der festen Aetherelemente, noch der flüssigen Elemente seiner Molecüle: die Geschwindigkeit des Körpers ist vielmehr nur die Geschwindigkeit, mit welcher der Aether seinen Bewegungszustand ändert. Wie rasch sich auch der Körper bewegt, die Aethertheilchen in ihm sind nur unendlich kleiner Verrückungen fähig, der bewegte Körper ist in jedem Momente aus anderen Aethertheilchen constituirt; nicht die Substanz, aus der er besteht, ist charakteristisch für ihn, sondern die Spannungen, Schwingungen, Strömungen in seinem festen Aether und in seinen Molecülen; nicht die Substanz bewegt sich, sondern ihr Zustand, die Kraftwirkung, welcher sie unterliegt. Mit anderen Worten, ich schlage vor, bez. der Bewegung ponderabler Körper denselben Schritt zu thun, der bez. des Lichtes von der Emissions- zur Undulationshypothese geführt hat.

II. Die Energieübertragung zwischen den Molecülen und dem äusseren Aether. — Ein leuchtendes Molecül versetzt den umgebenden Aether in transversale Schwingungen, wobei Energie vom Molecül an den Aether abgegeben wird. Die Erfahrung findet eine Analogie zu dieser Energieübertragung in der Reibung. Man wird zur Annahme einer reibungsartig an der Oberfläche des Molecüls wirkenden Kraft genöthigt, um die Lichtemission zu erklären, und leuchtend würde man nach der oben dargelegten Anschauungsweise ein Molecül nennen, in welchem der flüssige Aether in hin und her wirbelnder Bewegung durch innere Kräfte erhalten wird. Umgekehrt, schwingt der Aether transversal in der Nachbarschaft eines Molecüls, so wird dessen

Digitized by Google

Inhalt durch jene Reibung in Bewegung versetzt, es findet Absorption statt. Für uns kommt nun alles auf die nähere Beschaffenheit jener reibungsartigen Kraft an, neben der auch noch weitere Energieübertragungen an der Oberfläche des Molecüls denkbar sind, solche, die der Optik, welche nur von transversalen Wellen redet, entgehen, oder solche, welche bei den verschiedenen Versuchen, die Dispersion und die Absorptionserscheinungen zu erklären, herangezogen worden sind. Ich werde zeigen, wie jede Art der Fernewirkung durch eine Art der Energieübertragung an der Molecüloberfläche ersetzt werden kann, wie an die Stelle jeder Hypothese über Fernewirkungen eine Hypothese über solche Energieübertragung an der Grenzfläche des inneren und äusseren Aethers treten kann. So wird z. B. im nächsten Abschnitt der Gleichgewichtszustand des Aethers betrachtet, welcher eintritt, wenn ein (kugelförmig gedachtes) Molecül auf den umgebenden Aether allseitig gleiche Zugspannungen ausübt, welche nach dem Mittelpunkte des Molecüls gerichtet sind. Es wird sich dort ergeben — was übrigens auch auf einem mehr populären Wege leicht dargelegt werden kann —, dass unter diesen Umständen Verrückungen der Aetherelemente stattfinden, die umgekehrt proportional dem Quadrate des Abstandes vom Molecül sind. Um daher die Gravitation durch Energieübertragung im Aether zu erklären, muss man 1) annehmen, dass jedes Molecül gewisse Zugspannungen auf die benachbarten Aetherelemente ausübt, und 2) dass jedes Molecül sich verhält, wie ein materieller Punkt, welcher von einer beschleunigenden Kraft erfasst wird, die proportional und gleichgerichtet den Verrückungen der benachbarten Aetherelemente ist. Die zweite Hypothese hat dann zur Folge, dass ein im Aether vorhandenes zweites Molecül einer Kraftwirkung unterliegt, die dem Gravitationsgesetze gemäss ist. (Diese Hypothese ist übrigens nahe verwandt einer von Helmholtz[1]) zur Erklärung der Absorptionserscheinungen angewendeten.) Es bedarf also zweier Hypothesen zur Ableitung der Gravitation, einer Emissions- und einer Re-

1) Helmholtz, Pogg. Ann. **154.** p. 582. 1875. Berl. Ber. 1874. p. 667. Referat in Klein, Theorie der Elasticität u. s. w.

Digitized by Google

ceptionshypothese. Man wird daher, wenn man die Gravitation allein ins Auge fasst, unsere Auffassung nicht eine vereinfachende Erklärung derselben nennen können, der Werth dieser Auffassung der Gravitation liegt nur in der Verknüpfung der Fernewirkung mit den Aethererscheinungen. Aehnlich wiederholt sich dieses Auftreten einer Emissions- und einer Receptionshypothese bei den anderen Fernewirkungen, wobei dahingestellt bleibt, ob ein tieferes Eindringen in die Mechanik der Energieübertragung zwischen flüssigem und festem Aether diese verschiedenen Hypothesen und die Gültigkeit der mechanischen Principien für die Molecüle, wie für materielle Punkte auf gemeinsame Wurzeln zurückzuführen vermag.

So liegt es z. B. nahe, die Annahme flüssigen Aethers in den Molecülen nur als eine Folge der zum Zwecke der Gravitationserklärung angewendeten Hypothese anzusehen, dass die Molecüle central gerichtete Spannungen ausüben. Denn da aus letzterer Hypothese folgt, dass die Verrückungen der Aetherelemente dem Quadrate der Entfernung vom Molecüle umgekehrt proportional sind, so müssen die Verschiebungen in der Nähe des Molecüls ausserordentlich wachsen und grösser sein, als es mit der Erhaltung des festen Zustandes vereinbar ist. Das dadurch entstehende flüssige Aethergebiet wäre dann eben das Molecül. Hierbei würde ein allmählicher Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand stattfinden, der Aether an der Molecüloberfläche sich also wie eine reibende Flüssigkeit verhalten, eine Annahme, aus der sich in der That die Coërcitiverscheinungen erklären zu lassen scheinen. Da ich jedoch meine Hypothesen lediglich an den Fernewirkungen, den am genauesten festgestellten physikalischen Erscheinungen entwickeln will, so bedarf ich der Annahme dieser Uebergangsschicht nicht und nehme provisorisch einen sprungweisen Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand an.

III. Die Gravitation. — Sind uvw die Projectionen der Verrückung eines Aethertheilchens aus der natürlichen Gleichgewichtslage, bezogen auf drei senkrechte Coordinatenaxen xyz, ist ferner:

Digitized by Google

(1ª) $$\sigma = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}$$

die Dilatation, welche am Orte xyz hervorgebracht wird, so bestimmen sich, wenn äussere Kräfte nicht wirken, die Beschleunigungscomponenten an dieser Stelle durch die Gleichungen:

(1) $$\begin{cases} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = c^2 \Delta u + (C^2 - c^2)\frac{\partial \sigma}{\partial x}, \quad \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = c^2 \Delta v + (C^2 - c^2)\frac{\partial \sigma}{\partial y}, \\ \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = c^2 \Delta w + (C^2 - c^2)\frac{\partial \sigma}{\partial z}, \end{cases}$$

wobei Cc die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten longitudinaler und transversaler Wellen bezeichnen und Δ die Operation $\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$. Die Differentiation der Gleichungen nach xyz und die Addition ergibt noch:

(1ᵇ) $$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial t^2} = C^2 \Delta \sigma.$$

Diesem Gleichungssysteme genügen bekanntlich die beiden Lösungen:

(2) $$u = \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \; v = \frac{\partial \varphi}{\partial y}, \; w = \frac{\partial \varphi}{\partial z},$$

(3) $$u = \frac{\partial \Gamma}{\partial y} - \frac{\partial B}{\partial z}, \; v = \frac{\partial A}{\partial z} - \frac{\partial \Gamma}{\partial x}, \; w = \frac{\partial B}{\partial x} - \frac{\partial A}{\partial y},$$

wenn die neu eingeführten Functionen bis auf eine additive Constante den Bedingungen:

(2ª) $$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = C^2 \Delta \varphi;$$

(3ª) $$\frac{\partial^2 A}{\partial t^2} = c^2 \Delta A, \quad \frac{\partial^2 B}{\partial t^2} = c^2 \Delta B, \quad \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial t^2} = c^2 \Delta \Gamma$$

entsprechen. Die Lösung (3) führt zu den Transversalwellen der Optik, wenn die Functionen $A\,B\,\Gamma$ von der Zeit abhängig sind, also Wellen stattfinden. Sie wird uns später zu den magnetischen Erscheinungen führen für den Fall der Unabhängigkeit jener Functionen von der Zeit, also für den Fall, dass ein statischer Spannungszustand stattfindet.

Aus der Lösung (2) wollen wir jetzt die Gravitationserscheinungen herleiten. Während sich die Optik mit den Schwingungen beschäftigt, die im Aether auftreten können, werden uns besonders die von der Zeit unabhängigen Verrückungen interessiren, welche im Aether möglich sind,

Digitized by Google

Thatsächlich werden beide Erscheinungen gleichzeitig stattfinden: jedes Theilchen wird aus seiner natürlichen Gleichgewichtslage gerückt werden und im allgemeinen um eine neue Gleichgewichtslage schwingen, in welche es übergeht, sobald es seine Schwingungsenergie an die benachbarten Theilchen abgegeben hat. Es seien $u_0 v_0 w_0$ die Componenten der von der Zeit unabhängigen Verrückungen, also die Projectionen des Abstandes der neuen Gleichgewichtslage von der natürlichen Gleichgewichtslage, $u_t v_t w_t$ die Componenten der mit der Zeit veränderlichen Elongation, dann muss sein:

$$(4^a) \qquad \begin{cases} u_0 = \frac{\partial \varphi_0}{\partial x}, & v_0 = \frac{\partial \varphi_0}{\partial y}, & w_0 = \frac{\partial \varphi_0}{\partial z}, \\ u_t = \frac{\partial \varphi_t}{\partial x}, & v_t = \frac{\partial \varphi_t}{\partial y}, & w_t = \frac{\partial \varphi_t}{\partial z}, \end{cases}$$

und bis auf eine additive Constante:

$$(4^b) \qquad \Delta \varphi_0 = \sigma_0 = 0, \quad C^2 \Delta \varphi_t = \frac{\partial^2 \varphi_t}{\partial t^2}.$$

Zu denselben Resultaten gelangt man, wenn man die Gleichungen (1) zerfällt in:

$$(5) \qquad \left.\begin{array}{lll} \Delta u = \frac{\partial \sigma}{\partial x} & \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = C^2 \frac{\partial \sigma}{\partial x} = C^2 \Delta u & \\ \Delta v = \frac{\partial \sigma}{\partial y} & \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = C^2 \frac{\partial \sigma}{\partial y} = C^2 \Delta v & \Big\} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial t^2} = C^2 \Delta \sigma \\ \Delta w = \frac{\partial \sigma}{\partial z} & \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = C^2 \frac{\partial \sigma}{\partial z} = C^2 \Delta w & \end{array}\right.$$

und diese für $u_0 v_0 w_0$ anwendet, wobei sich ergibt:

$$(6) \qquad \Delta u_0 = \frac{\partial \sigma_0}{\partial x} = 0, \ \Delta v_0 = \frac{\partial \sigma_0}{\partial y} = 0, \ \Delta w_0 = \frac{\partial \sigma_0}{\partial z} = 0,$$

also σ_0 eine Constante.

Da ich im Folgenden lediglich die von der Zeit unabhängigen Verschiebungen betrachten werde, die Schwingungen also ausser Betracht lasse, welche vor Eintritt einer neuen Ruhelage stattfinden werden, so will ich, den Index 0 unterdrückend, die Projectionen des Abstands der neuen Gleichgewichtslage von der natürlichen Lage mit $u v w$ bezeichnen. Ich setze also:

$$(7^a) \qquad u = \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \ v = \frac{\partial \varphi}{\partial y}, \ w = \frac{\partial \varphi}{\partial z}; \ \sigma = \Delta \varphi; \ \Delta \sigma = 0$$

und wähle nun die Function φ so, dass ausserhalb der Molecüle:

Digitized by Google

(7b) $$\varphi = \Sigma \frac{m}{r}, \quad \Delta\varphi = \sigma = 0$$

ist. Hierbei bedeutet $r = \sqrt{(x-\xi)^2 + (y-\eta)^2 + (z-\zeta)^2}$ den Abstand der Stelle xyz des Aethers vom Mittelpunkte $\xi\eta\zeta$ eines Molecüls, m eine dem Molecüle eigenthümliche Constante, Σ eine über alle vorhandenen Molecüle zu erstreckende Summation. Durch diese Wahl von φ wird erreicht, dass uvw und σ überall ausserhalb der Molecüle eindeutig und stetig sind und im Unendlichen verschwinden. Offenbar befriedigt φ nicht die Grenzbedingungen, welche an der Oberfläche der Molecüle eingehalten werden müssten, wenn diese sich wie starre Kugeln in einer Flüssigkeit verhielten. Es treten vielmehr Theile des festen Aethers in das flüssige Gebiet des Molecüls ein, andere aus diesem aus, gemäss der oben auseinandergesetzten Anschauungsweise. Letztere erinnert übrigens an eine von Riemann[1]) zuerst angewendete Hypothese, welche auch den Zweck hatte, jener für die Gravitation wesentlichen Function φ physikalische Bedeutung, und zwar für ein incompressibles flüssiges Medium, beizulegen.

Die Bedeutung der für das Molecül charakteristischen Constante m ergibt sich aus der Berechnung der an der Oberfläche des Molecüls nach unserer Hypothese stattfindenden Spannungen. Der Druck, welcher auf ein Flächenelement ausgeübt wird, das im Punkte xyz normal zur X-Axe der Coordinaten liegt, habe die Componenten $X_x\ Y_x\ Z_x$, und analoge Bedeutung mögen die mit yz und n indicirten Kraftcomponenten haben, wobei n eine beliebige Richtung bezeichnet. Dann ist, wenn μ die Dichtigkeit des elastischen Mediums im Punkte xyz, $E = \mu c^2$ seine Elasticitätsconstante bezeichnet, allgemein:

$$(8)\begin{cases} X_x = -2E\left\{\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{C^2 - 2c^2}{2c^2}\sigma\right\}, & Y_z = Z_y = -E\left\{\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right\}, \\ Y_y = -2E\left\{\frac{\partial v}{\partial y} + \frac{C^2 - 2c^2}{2c^2}\sigma\right\}, & Z_x = X_z = -E\left\{\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\right\}, \\ Z_z = -2E\left\{\frac{\partial w}{\partial z} + \frac{C^2 - 2c^2}{2c^2}\sigma\right\}, & X_y = Y_x = -E\left\{\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right\}, \end{cases}$$

1) Weber's Ausgabe der Werke. p. 502. Vgl. auch eine Bemerkung des Verf. dazu in der Ztschr. f Math. u. Phys. **23**, p. 261. 1878.

Digitized by Google

also in unserem Falle, wo die Verrückungen $u\,v\,w$ ein Potential φ besitzen:

$$(9)\begin{cases} X_x = -2E\left\{\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} + \frac{C^2-2c^2}{2c^2}\Delta\varphi\right\},\ Y_z = Z_y = -2E\frac{\partial^2\varphi}{\partial y\,\partial z}, \\ Y_y = -2E\left\{\frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2} + \frac{C^2-2c^2}{2c^2}\Delta\varphi\right\},\ Z_x = X_z = -2E\frac{\partial^2\varphi}{\partial z\,\partial x}, \\ Z_z = -2E\left\{\frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2} + \frac{C^2-2c^2}{2c^2}\Delta\varphi\right\},\ X_y = Y_x = -2E\frac{\partial^2\varphi}{\partial x\,\partial y}. \end{cases}$$

Daraus folgt wegen $\Delta\varphi = 0$,

$$X_n = X_x\cos xn + X_y\cos yn + X_z\cos zn = -2E\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial\varphi}{\partial n}$$

und analog: $Y_n = -2E\frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial\varphi}{\partial n}$, $Z_n = -2E\frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial\varphi}{\partial n}$.

Wäre nur ein Molecül vorhanden, hätten die Aetherverrückungen also das Potential $\varphi = m/r$, so würde das Oberflächenelement des kugelförmig gedachten Molecüls, dessen Radius a heisse, den Normaldruck erleiden:

$$N = \frac{4Em}{a^3}, \qquad \text{woraus folgt:}$$

$$(10) \qquad m = \frac{N}{E}\frac{a^3}{4}.$$

Die Hypothese, dass das Verschiebungspotential φ existire, ist also gleichbedeutend mit der, dass jedes Molecül eine Aetherspannung an seiner Oberfläche erzeugt. Die Constante m ist dem Verhältniss dieser dem Molecül eigenthümlichen Spannung zur Elasticitätsconstante des Aethers und ausserdem dem Volumen des Molecüls proportional.

Da wir das Molecül als ein Gebiet flüssigen Aethers auffassen, so muss in ihm der Druck constant sein, wenn im Innern Gleichgewicht herrschen soll. Nehmen wir an, dass der innere Druck immer gleich dem eben berechneten N sei, so wird sich ein Gleichgewichtszustand im Molecül wie im äusseren Aether herstellen, falls nur ein Molecül vorhanden ist. Treten noch andere Molecüle hinzu, so ist der innere Druck N nicht mehr im Stande, dem äusseren Aetherdrucke das Gleichgewicht zu halten, es wird also Aether in das Molecül ein- und aus ihm heraustreten. Die dabei auftretenden Aenderungen in der Dichtigkeit des flüssigen Aethers dürfen vernachlässigt werden, wenn der Radius des

Digitized by Google

Molecüls gegen den Abstand der Molecüle vernachlässigt werden kann. Ist dies nicht zulässig, wie bei molecularen Vorgängen, so muss der Einfluss dieser Dichtigkeitsveränderungen berücksichtigt werden, und ich werde weiter unten zeigen, dass sich solche Störungen als electrische Erscheinungen äussern müssen. Keineswegs kann der Druck, welcher an der Oberfläche des Molecüls wirkt, dasselbe wie eine beschleunigende Kraft bewegen; man erinnere sich der in Abschnitt 1 vorausgeschickten Grundlage unserer Entwickelungen: den Aether bewegen, der ein Molecül momentan constituirt, heisst nicht nothwendig das Molecül bewegen.

Zu der beschleunigenden Kraft führt uns vielmehr — dem in Abschnitt 2 dargelegten Plane zufolge — eine besondere Receptionshypothese. Man muss annehmen, das Molecül verhalte sich wie ein materieller Punkt, welcher von einer Kraft erfasst wird, die von den Verschiebungen des Aethers, der das betrachtete Molecül umgibt, abhängt, nämlich, dass die Componenten der beschleunigenden Kraft seien:

$$(11) \qquad X = m\frac{\int u\,ds}{4\pi a^2},\quad Y = m\frac{\int v\,ds}{4\pi a^2},\quad Z = m\frac{\int w\,ds}{4\pi a^2},$$

wo die Integrationen über die Oberflächenelemente ds des Molecüls zu erstrecken sind. Die Werte $u\,v\,w$ bestehen je aus zwei Antheilen: einem von dem betrachteten Molecül selbst herrührenden, der bei der Integration verschwindet, und einem von allen übrigen Molecülen veranlassten:

$$\frac{\partial}{\partial x}\sum\frac{m'}{r},\quad \frac{\partial}{\partial y}\sum\frac{m'}{r},\quad \frac{\partial}{\partial z}\sum\frac{m'}{r},$$

wo die Summation über alle Molecüle, das betrachtete ausgeschlossen, zu erstrecken ist. Diese Antheile sind für alle Oberflächenelemente des betrachteten Molecüls constant, wenn der Radius des Molecüls klein ist gegen den Abstand der Molecüle. Unter dieser Voraussetzung wird:

$$X = m\frac{\partial}{\partial x}\sum\frac{m'}{r},\quad Y = m\frac{\partial}{\partial y}\sum\frac{m'}{r},\quad Z = m\frac{\partial}{\partial z}\sum\frac{m'}{r},$$

d. h. die beschleunigende Kraft ist die Gravitation.

IV. Der Magnetismus. Unserer Auffassung der Fernewirkungen fügt sich die Maxwell'sche Behandlung des

Digitized by Google

Magnetismus naturgemäss ein. Am Eingange des vorigen Abschnitts wurde bereits darauf hingewiesen, dass den elastischen Differentialgleichungen noch durch eine zweite allgemeine Lösung genügt wird. Indem wir wieder wie dort Schwingungen unberücksichtigt lassen und lediglich die mit den Gleichgewichtsbedingungen des Aethers vereinbaren Verrückungen $u\,v\,w$ behandeln, setzen wir unter Beibehaltung der früheren Bezeichnungen:

$$(1)\quad \begin{cases} u = \dfrac{\partial \Gamma}{\partial y} - \dfrac{\partial B}{\partial z} = \sum \dfrac{1}{r}\left[(y-\eta)\dfrac{\partial \Gamma}{\partial r} - (z-\zeta)\dfrac{\partial B}{\partial r}\right], & \Delta A = 0, \\ v = \dfrac{\partial A}{\partial z} - \dfrac{\partial \Gamma}{\partial x} = \sum \dfrac{1}{r}\left[(z-\zeta)\dfrac{\partial A}{\partial r} - (x-\xi)\dfrac{\partial \Gamma}{\partial r}\right], & \Delta B = 0, \\ w = \dfrac{\partial B}{\partial x} - \dfrac{\partial A}{\partial y} = \sum \dfrac{1}{r}\left[(x-\xi)\dfrac{\partial B}{\partial r} - (y-\eta)\dfrac{\partial A}{\partial r}\right], & \Delta \Gamma = 0, \end{cases}$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = \sigma = 0.$$

Hierdurch werden die Gleichgewichtsbedingungen erfüllt:

$$(2)\quad \begin{cases} 0 = c^2 \Delta u + (C^2 - c^2)\dfrac{\partial \sigma}{\partial x}, & 0 = c^2 \Delta w + (C^2 - c^2)\dfrac{\partial \sigma}{\partial z}, \\ 0 = c^2 \Delta v + (C^2 - c^2)\dfrac{\partial \sigma}{\partial y}, & 0 = \Delta \sigma. \end{cases}$$

Es bedeutet $r = \sqrt{(x-\xi)^2 + (y-\eta)^2 + (z-\zeta)^2}$ den Abstand des Aethertheilchens im Orte $x\,y\,z$ von einem Molecül, dessen Centrum die Coordinaten $\xi\,\eta\,\zeta$ besitzt. Die Summation Σ erstreckt sich über alle Molecüle. Wir genügen den Bedingungen für die Functionen $A\,B\,\Gamma$, wenn wir setzen:

$$(1^b)\quad A = -2\sum \frac{\omega\,\alpha}{r},\quad B = -2\sum \frac{\omega\,\beta}{r},\quad \Gamma = -2\sum \frac{\omega\,\gamma}{r},$$

wo $\alpha\,\beta\,\gamma$ die Richtungscosinus einer Linie N bedeuten, die wir uns durch den Mittelpunkt $\xi\,\eta\,\zeta$ des Molecüls gezogen denken, und deren Richtung für das Molecül ebenso eine charakteristische Constante ist, wie die Grösse ω oder die früher eingeführte Zahl m. Nun ist:

$$(1^c)\quad \begin{cases} u = 2\sum \dfrac{\omega}{r^3}\,[(y-\eta)\,\gamma - (z-\zeta)\,\beta], \\ v = 2\sum \dfrac{\omega}{r^3}\,[(z-\zeta)\,\alpha - (x-\xi)\,\gamma], \\ w = 2\sum \dfrac{\omega}{r^3}\,[(x-\xi)\,\beta - (y-\eta)\,\alpha]. \end{cases}$$

Digitized by Google

Befindet sich nur ein Molecül im Raume, so reduciren sich diese Summen auf je ein Glied, und es gelten die Beziehungen:

$$(1^d) \qquad \begin{cases} u(x-\xi) + v(y-\eta) + w(z-\zeta) = 0, \\ u\alpha \quad + v\beta \quad + w\gamma \quad = 0, \end{cases}$$

d. h. die Verschiebungen $u\,v\,w$ stehen senkrecht zu r und zu der charakteristischen Richtung N, sie können also betrachtet werden als hervorgegangen durch eine unendlich kleine Rotation des Aethers um die Axe N, wobei freilich die Winkelbewegung $2\,\omega/r^3$ für Theile in verschiedenem Abstande r vom Molecül eine verschiedene ist, nämlich umgekehrt proportional der dritten Potenz des Abstands. Sind beliebig viele Molecüle im Raume vorhanden, so erleidet jedes Aethertheilchen eine Rotation, deren Componenten sind:

$$(3) \begin{cases} \xi = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial z}\right) = \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial A}{\partial x} + \frac{\partial B}{\partial y} + \frac{\partial \Gamma}{\partial z}\right) - \frac{1}{2}\Delta A = -\frac{\partial}{\partial x}\sum \frac{\partial}{\partial N}\frac{\omega}{r}, \\ \eta = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial x}\right) = \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial A}{\partial x} + \frac{\partial B}{\partial y} + \frac{\partial \Gamma}{\partial z}\right) - \frac{1}{2}\Delta B = -\frac{\partial}{\partial y}\sum \frac{\partial}{\partial N}\frac{\omega}{r}, \\ \zeta = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y}\right) = \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial A}{\partial x} + \frac{\partial B}{\partial y} + \frac{\partial \Gamma}{\partial z}\right) - \frac{1}{2}\Delta \Gamma = -\frac{\partial}{\partial z}\sum \frac{\partial}{\partial N}\frac{\omega}{r}. \end{cases}$$

Die Rotation ω' selbst, die das Aethertheilchen erleidet, hat daher, wenn ihre Axe die Richtung N' hat, die Grösse:

$$(3^a) \qquad \omega' = -\frac{\partial}{\partial N'}\sum \frac{\partial}{\partial N}\frac{\omega}{r}.$$

Die physikalische Bedeutung der Constanten ω und N erhellt, wenn man die Kräfte aufsucht, welche an der Oberfläche eines Molecüls ausgeübt werden, das sich allein im Raume befindet. Man findet durch eine Rechnung, die analog der im vorigen Abschnitt ausgeführten verläuft, unter Beibehaltung der dortigen Zeichen:

$$(4) \qquad \begin{cases} X_n = 6\,E\frac{\omega}{a^3}\left(\gamma\cos(y\,n) - \beta\cos(z\,n)\right), \\ Y_n = 6\,E\frac{\omega}{a^3}\left(\alpha\cos(z\,n) - \gamma\cos(x\,n)\right), \\ Z_n = 6\,E\frac{\omega}{a^3}\left(\beta\cos(x\,n) - \alpha\cos(y\,n)\right), \end{cases}$$

als Componenten der auf das Oberflächenelement des Molecüls, dessen Normale n heisst, ausgeübten Kraft. Wie man sieht, ist dies eine Schubkraft, parallel zum Oberflächen-

Digitized by Google

element, senkrecht zur Axe N gerichtet. Nennt man S die Grösse des Schubes, der in grösster Entfernung von der Axe, am Aequator der Molecülkugel stattfindet, so ergibt sich:

$$S = 6\,E\frac{\omega}{a^3}, \quad \omega = \frac{S}{E}\cdot\frac{a^3}{6}. \tag{5}$$

Die Constante ω ist daher proportional dem Verhältniss der grössten Schubkraft, welche an der Molecüloberfläche wirkt, zur Elasticitätsconstante des Aethers und proportional dem Volumen des Molecüls. Die Richtung N ist die Richtung der Axe, um welche die Schubkräfte zu drehen streben.

Wenn es also Molecüle gibt, welche Schubkräfte dieser Art auf den umgebenden Aether ausüben, so wird der durch die Gleichungen (1) charakterisirte Zustand des Aethers eintreten. Solche Molecüle heissen magnetische, die Aetherumgebung ein Magnetfeld. Man braucht noch nicht näher auf die Mechanik des flüssigen Aethers in den Molecülen einzugehen, um zu erkennen, dass in einem magnetischen Molecül ein Wirbel um die Axe N existiren muss, dessen Bewegung durch innere, dem magnetischen Molecül eigenthümliche Kräfte erhalten wird, welche unzerstörbar sind, wie die Gravitationsspannungen, die allen Molecülen eigenthümlich sind. Durch Reibung an der Molecüloberfläche erzeugt die Rotation im Innern des Molecüls jene Schubspannungen im Aether. Umgekehrt, wo der Aether in den dadurch hervorgerufenen Zustand versetzt ist, wird durch dieselbe Reibung eine Rotation im Innern eines zweiten Molecüls hervorgerufen, dasselbe wird diamagnetisch, sein Aether wirbelt nämlich um eine der Axe des magnetischen Molecüls entgegengesetzt parallele so, dass an der Molecüloberfläche seine Winkelgeschwindigkeit proportional dem oben berechneten ω' ist. Der Proportionalitätsfactor hängt von der Grösse der reibenden Kraft an beiden Molecülen ab.

Es erübrigt noch, die ponderomotorische Kraft festzustellen, welche zwischen magnetischen oder diamagnetischen Molecülen wirksam ist. Man muss annehmen, dass sich zwei derselben, deren Constanten ωN, bez. $\omega' N'$ sind, verhalten wie materielle Punkte, zwischen welchen eine beschleunigende Kraft wirkt, deren Potential proportional ist mit:

Digitized by Google

$$\omega' \frac{\partial}{\partial N'} \frac{\partial}{\partial N} \frac{\omega}{r} = \frac{\partial}{\partial N'} \frac{\partial}{\partial N} \frac{\omega \omega'}{r}. \tag{6}$$

Man erkennt, wie die eben dargelegte Auffassungsweise der magnetischen Erscheinungen durchaus auf dem Boden der Weber-Ampère'schen Hypothese über den Magnetismus und Diamagnetismus steht. An Stelle der Molecularströme treten Wirbel in den flüssigen Molecülen, Wirbel von unveränderlicher Rotationsgeschwindigkeit an Stelle der Ströme in magnetischen Molecülen, dagegen an Stelle der Inductionsströme diamagnetischer Molecüle Wirbel, welche durch die Schubspannungen des umgebenden Aethers hervorgerufen sind.

V. Leiter und Dielectrica. Die electrische Strömung. — Nach der im ersten Abschnitt entwickelten Hypothese ist jeder physische Körper ein Aggregat von Molecülen aus flüssigem Aether, welche in festen Aether eingelagert sind, dessen Eigenschaften von jenen Molecülen mitbedingt werden. Die Fortpflanzung der Energie durch ein solches Aggregat hindurch wird daher von der Fortpflanzung im festen Aether und von der Fortpflanzung in den flüssigen Theilen bedingt sein. Dabei sind zwei Grenzfälle denkbar. Es kann erstens der Einfluss der flüssigen Theile verschwindend klein sein gegen den des festen Aethers, was man sich dadurch anschaulich machen kann, dass man sich die Zwischenräume zwischen den Molecülen sehr gross denkt gegenüber den Dimensionen derselben. Ein solcher Körper wird z. B. Licht nur unmerklich absorbiren. Wir nennen ihn ein Dielectricum. Es kann zweitens der Einfluss der festen Theile auf die Energiefortpflanzung verschwindend klein sein, was man sich etwa so vorstellen könnte, dass die flüssigen Aethergebiete zu grösseren Complexen zusammenhängen, nicht jedes flüssige Gebiet rings von festem Aether, sondern umgekehrt die festen Stellen rings von Verflüssigungsgebieten umgeben sind. Einen solchen Körper nennen wir einen Leiter. In ihm wird sich der Einfluss des festen Aethers auf die Energiefortpflanzung nur dadurch geltend machen, dass er die im flüssigen Aether stattfindenden Bewegungen an den Grenzflächen reibungsartig beeinflusst. Der flüssige Aether wird sich daher nahe-

Digitized by Google

zu wie eine Flüssigkeit mit innerer Reibung bewegen, da ja solche Grenzflächen, an denen sich Reibung äussert, den ganzen Körper durchsetzen. Helmholtz hat in der That gezeigt,[1]) dass die Bewegungsgleichungen des reibenden Gases mit denen der Electricität in Leitern übereinstimmen.

Hier ist nun der Ort, wo die Reibung, welche zwischen dem flüssigen Aether des Molecüls und dem äusseren festen Aether an der Grenzfläche stattfindet, definirt werden muss. So lange der innere Aether an einem Element der Grenzfläche ruht oder mit constanter Geschwindigkeit sich bewegt, wird offenbar auch der äussere Aether in der Gleichgewichtslage sein oder um ein constantes Stück aus derselben verschoben. Aendert sich aber die innere Strömung, so verschiebt sich der äussere Aether aus seiner bisherigen Lage. Sind daher XYZ die Componenten der auf den äusseren Aether ausgeübten Kraft, $X'\,Y'\,Z'$ die Componenten der Kraft, welcher der benachbarte flüssige Aether unterliegt, so wird es am einfachsten sein, anzunehmen, dass die letzteren Componenten den Aenderungen, welche die ersteren im Zeitelement erleiden, proportional sind, was unter der Annahme kleiner Geschwindigkeiten ausgedrückt wird durch:

$$(1) \qquad X' = \frac{\varkappa}{4\pi}\frac{\partial X}{\partial t},\quad Y' = \frac{\varkappa}{4\pi}\frac{\partial Y}{\partial t},\quad Z' = \frac{\varkappa}{4\pi}\frac{\partial Z}{\partial t}.$$

Freilich, wenn man nur ein Grenzelement betrachtet, so dürfte man, an der Analogie mit der Reibung festhaltend, nur die dem Element parallelen Componenten der gesammten beiderseitig wirkenden Kräfte in solcher Weise einander proportional setzen. Aber man erwäge, dass es sich um Uebertragung in einem Conglomerat flüssiger und fester Bestandtheile handelt, welches auf sehr kleinem Raume Grenzflächenelemente in allen denkbaren Stellungen enthält, auf so kleinem Raume, dass sich die darin wirkenden Kräfte nicht merklich unterscheiden. Dieselbe Erwägung berechtigt auch dazu, sich die Energieübertragung durch Reibung

1) Crelle's Journ. 72, p. 1. 1870. Referat in G. Wiedemann, Galvanismus II, 2.

Digitized by Google

überall, stetig, stattfindend zu denken. Heisst nun die Dichtigkeit des äusseren festen Aethers μ, so ist:

$$X = \mu \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \mu (C^2 - c^2) \frac{\partial \sigma}{\partial x} + c^2 \mu \Delta u,$$

$$X' = \frac{\varkappa}{4\pi} \mu (C^2 - c^2) \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial \sigma}{\partial t} + \frac{\varkappa}{4\pi} c^2 \mu \Delta \frac{\partial u}{\partial t},$$

und in analoger Weise ergeben sich Y' und Z'. Die Differentialgleichungen für die Bewegung einer Flüssigkeit lauten aber:

$$(2) \quad \begin{cases} \mu' \frac{du'}{dt} = -\frac{\partial p'}{\partial x} + X', \ \mu' \frac{dv'}{dt} = -\frac{\partial p'}{\partial y} + Y', \ \mu' \frac{dw'}{dt} = -\frac{\partial p'}{\partial z} + Z' \\ \frac{d\mu'}{dt} + \mu' \left(\frac{\partial u'}{\partial x} + \frac{\partial v'}{\partial y} + \frac{\partial w'}{\partial z} \right) = 0, \ p' = C'^2 . \mu', \end{cases}$$

wo μ' die Dichtigkeit im Punkte xyz, $u'v'w'$ die dort herrschenden Geschwindigkeitscomponenten, p' der daselbst ausgeübte Druck, $X'Y'Z'$ die Componenten der dort angreifenden äusseren Kräfte, endlich C' die Fortpflanzungsgeschwindigkeit longitudinaler Wellen bezeichnen. Es folgt daher für den inneren flüssigen Aether:

$$(3) \quad \begin{cases} \mu' \frac{du'}{dt} = -\frac{\partial p'}{\partial x} + \frac{\varkappa}{4\pi} \mu (C^2 - c^2) \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial \sigma}{\partial t} + \frac{\varkappa}{4\pi} \mu c^2 \Delta \frac{\partial u}{\partial t}, \\ \mu' \frac{dv'}{dt} = -\frac{\partial p'}{\partial y} + \frac{\varkappa}{4\pi} \mu (C^2 - c^2) \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial \sigma}{\partial t} + \frac{\varkappa}{4\pi} \mu c^2 \Delta \frac{\partial u}{\partial t}, \\ \mu' \frac{dw'}{dt} = -\frac{\partial p'}{\partial z} + \frac{\varkappa}{4\pi} \mu (C^2 - c^2) \frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial \sigma}{\partial t} + \frac{\varkappa}{4\pi} \mu c^2 \Delta \frac{\partial w}{\partial t}. \end{cases}$$

Diese Gleichungen gehen über in die des reibenden Gases, wenn:

$$(4) \qquad \frac{\partial u}{\partial t} = u', \ \frac{\partial v}{\partial t} = v', \ \frac{\partial w}{\partial t} = w' \text{ folglich } \frac{\partial \sigma}{\partial t} = \sigma'$$

gesetzt wird. Wir machen diese Substitutionen, d. h. wir nehmen an, dass die Geschwindigkeiten in den festen und flüssigen Körperelementen unmerklich verschieden sind. Sie sind daher auch durchgehends so klein, dass d/dt mit $\partial/\partial t$ vertauscht werden darf, weil dies für die Bewegungsgleichungen des festen Aethers Voraussetzung ist. Wir setzen also:

$$(5) \quad \begin{cases} X' = \frac{\varkappa}{4\pi} \mu (C^2 - c^2) \frac{\partial \sigma'}{\partial x} + \frac{\varkappa}{4\pi} \mu c^2 \Delta u', \\ Y' = \frac{\varkappa}{4\pi} \mu (C^2 - c^2) \frac{\partial \sigma'}{\partial y} + \frac{\varkappa}{4\pi} \mu c^2 \Delta v', \\ Z' = \frac{\varkappa}{4\pi} \mu (C^2 - c^2) \frac{\partial \sigma'}{\partial z} + \frac{\varkappa}{4\pi} \mu c^2 \Delta w', \end{cases}$$

Digitized by Google

und haben die Gleichungen (2) für diese Werthe von $X' Y' Z'$ zu erfüllen. Zu der Lösung, die den electrischen Phänomenen entspricht, gelangen wir, indem wir statt der Grössen $X' Y' Z' p'$ neue, ihnen proportionale Functionen einführen:

$$(6)\quad U' = -\frac{X'}{\varkappa \mu c^2},\quad V' = -\frac{Y'}{\varkappa \mu c^2},\quad W' = -\frac{Z'}{\varkappa \mu c^2},\quad \varphi = \frac{p'}{\mu c^2}\,\frac{\mu C^2}{\mu_0' C'^2},$$

wo μ_0' einen Specialwerth der wenig veränderlichen Dichtigkeit μ' des flüssigen Aethers bezeichnet, und nun setzen:

$$(7)\quad \begin{cases} u' = -\dfrac{C^2 - c^2}{4\pi C^2}\dfrac{\partial}{\partial x}\displaystyle\int \frac{1}{r}\frac{d\varphi}{dt}\,dt_1 + \int \frac{U'}{r}\,dt_1, \\ v' = -\dfrac{C^2 - c^2}{4\pi C^2}\dfrac{\partial}{\partial y}\displaystyle\int \frac{1}{r}\frac{d\varphi}{dt}\,dt_1 + \int \frac{V'}{r}\,dt_1, \\ w' = -\dfrac{C^2 - c^2}{4\pi C^2}\dfrac{\partial}{\partial z}\displaystyle\int \frac{1}{r}\frac{d\varphi}{dt}\,dt_1 + \int \frac{W'}{r}\,dt_1, \end{cases}$$

wo die Integrationen über den leitererfüllten Raum, dessen Element $d\tau_1$ heisse, zu erstrecken sind. Diese Werthe von $u' v' w'$ erfüllen zunächst die Gleichungen, die man durch Substitution von (6) in (5) erhält, da unter der oben gemachten Annahme über die Kleinheit der Veränderungen aller Geschwindigkeiten, also auch der Dichtigkeit und des Drucks im flüssigen Aether:

$$(8)\quad \sigma' = \frac{\partial u'}{\partial x} + \frac{\partial v'}{\partial y} + \frac{\partial w'}{\partial z} = -\frac{1}{\mu'}\frac{d\mu'}{dt} = -\frac{1}{\mu_0'}\frac{d\mu'}{dt} = -\frac{1}{p_0'}\frac{dp'}{dt} = -\frac{c^2}{C^2}\frac{d\varphi}{dt}$$

gesetzt werden darf, wo p_0' der zur Dichtigkeit μ_0' gehörige besondere Werth des Druckes ist, also nach (2) $p_0' = C'^2 \mu_0'$.

Durch die Substitutionen (6) gehen aber die Gleichungen (2) über in die Gleichungen der electrischen Strömung:

$$(9)\quad \begin{cases} \varkappa U' = -\dfrac{\mu_0' C'^2}{\mu C^2}\dfrac{\partial \varphi}{\partial x} - \dfrac{\mu'}{\mu c^2}\dfrac{du'}{dt}, \\ \varkappa V' = -\dfrac{\mu_0' C'^2}{\mu C^2}\dfrac{\partial \varphi}{\partial y} - \dfrac{\mu'}{\mu c^2}\dfrac{dv'}{dt}, \quad \dfrac{\partial u'}{\partial x} + \dfrac{\partial v'}{\partial y} + \dfrac{\partial w'}{\partial z} = -\dfrac{c^2}{C^2}\dfrac{d\varphi}{dt}, \\ \varkappa W' = -\dfrac{\mu_0' C'^2}{\mu C^2}\dfrac{\partial \varphi}{\partial z} - \dfrac{\mu'}{\mu c^2}\dfrac{dw'}{dt}, \end{cases}$$

die in der gewöhnlichen Form erscheinen, wenn $\mu = \mu_0'$, $C = C'$ ist. Wir haben nur $\varkappa$, den Coëfficienten, von dem die Energieübertragung zwischen festem und flüssigem Aether abhängt, den specifischen Leitungswiderstand zu nennen.

Digitized by Google

sowie die den übertragenen Kräften proportionalen Grössen $U'V'W'$ als die Strömungscomponenten aufzufassen.

Die Geschwindigkeitscomponenten $u'v'w'$ des Aethers sind dann die Componenten des electrodynamischen Potentials, wie die Gleichungen (7) lehren, deren erste Glieder rechts bei der Integration über geschlossene Ströme verschwinden. Dass auch die dem Drucke p' proportionale Function φ das electrostatische Potential darstellt, beweist folgende Rechnung, die sich einer von Helmholtz a. a. O. ausgeführten anschliesst. — Zufolge (7) ist:

$$\sigma' = \frac{\partial u'}{\partial x} + \frac{\partial v'}{\partial y} + \frac{\partial w'}{\partial z} = \frac{C^2 - c^2}{C^2} \cdot \frac{d\varphi}{dt} + \int \left\{ U' \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} + V' \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y} + W' \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z} \right\} dt_1.$$

Man setze $\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} = -\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x_1}$ ein und integrire partiell:

$$\sigma' = \frac{C^2 - c^2}{C^2} \frac{d\varphi}{dt} + \int \frac{1}{r} \left(\frac{\partial U'}{\partial x_1} + \frac{\partial V'}{\partial y_1} + \frac{\partial W'}{\partial z_1} \right) dt_1$$
$$+ \int \frac{1}{r} \left[U' \cos(x_1 n) + V' \cos(y_1 n) + W' \cos(z_1 n) \right] ds_1,$$

wo die letzte Integration über die Leiteroberfläche erstreckt wird, deren Elemente ds die innere Normale n haben. Die zunächst noch nöthigen Integrationen über eine kleine Kugel, deren Centrum xyz und über die Kugelfläche mit unendlich wachsendem Radius sind nach bekannten Schlüssen auf das Resultat ohne Einfluss. Führt man nun ein:

$$(10) \qquad \begin{cases} -\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\partial U'}{\partial x} + \frac{\partial V'}{\partial y} + \frac{\partial W'}{\partial z}, \\ -\frac{de}{dt} = U' \cos(xn) + V' \cos(yn) + W' \cos(zn), \end{cases}$$

so findet man:

$$\sigma' = \frac{C^2 - c^2}{C^2} \frac{d\varphi}{dt} - \frac{d}{dt} \left\{ \int \frac{\varepsilon}{r} dt_1 + \int \frac{e}{r} ds_1 \right\},$$

und diese Gleichung ist nach (8) erfüllt, wenn:

$$(11) \qquad \varphi = \int \frac{\varepsilon}{r} dt_1 + \int \frac{e}{r} ds_1,$$

φ ist also nach den Festsetzungen über $U'V'W'$ als electrostatisches Potential zu bezeichnen, da nach (10) die Functionen ε und e electrische Dichtigkeiten genannt werden müssen.

Digitized by Google

Statt der von Helmholtz zur Verallgemeinerung des Ampère'schen Gesetzes eingeführten Constante k erscheint in unseren Gleichungen c^2/C^2, das Quadrat des Verhältnisses der beiden Fortpflanzungsgeschwindigkeiten. Dieselbe Grösse wird weiter unten als die Dielectricitätsconstante $1 + 4\pi K$ erscheinen, womit eine Aussicht auf experimentelle Prüfung der vorliegenden Theorie eröffnet ist.

Endlich ergeben die Gleichungen (9), falls $\mu = \mu_0'$, $C = C'$ angenommen wird, als das Verhältniss der electrostatischen zu den electrodynamischen Maasseinheiten die Grösse c^2, das Quadrat der Lichtgeschwindigkeit. Das ist auch nach Maxwell's Theorie der Fall und steht bekanntlich mit Messungen von Weber, Maxwell und Thomson in guter Uebereinstimmung.

Zu den Differentialgleichungen (9) treten noch Grenzbedingungen. Zu den von Helmholtz a. a. O. benutzten, führt die Annahme, dass an den Leiteroberflächen die Verrückungen und Normaldrucke stetig sind, und dass der Aether in unendlicher Ferne ruht.

Die oben eingeführten Kräfte $X\,Y\,Z\,X'\,Y'\,Z'$ wirken auf die Aetherelemente, beschleunigen also nicht die Molecüle. Die Kräfte, welche auf die letzteren wie auf materielle Punkte ausgeübt werden, äussern sich als Wärme und ponderomotorische electrodynamische Wirkung. Ob sie sich aus jenen auf die Aetherelemente ausgeübten Kräften mittelst eines allgemeinen Princips herleiten lassen, bleibt auch hier eine offene Frage. Wir stellen nur hypothetisch fest, dass:

$$\varkappa(U'^2 + V'^2 + W'^2)$$

die pro Zeit- und Volumenelement entwickelte Wärme ist, und dass die electrodynamische Wirkung das Potential besitzt:

$$\iint \frac{1}{r}(U_1' U_2' + V_1' V_2' + W_1' W_2')\, d\tau_1\, d\tau_2.$$

VI. Der dielectrische Zustand. — Jede Störung des Druckes in dem flüssigen Aether der Molecüle veranlasst Strömungen dieses flüssigen Aethers, die sich durch Reibung auf den umgebenden festen Aether übertragen, d. h. mit anderen Worten, jede electrische Strömung erzeugt Schwingungen im festen Aether. In den Dielectrica brauchen

Digitized by Google

nur diese Schwingungen berücksichtigt zu werden, nicht die gleichzeitig auftretenden Strömungen in den Molecülen. Durch die Dielectrica werden sich also Transversal- und Longitudinalwellen fortpflanzen. Hat die electrische Strömung zu einem Gleichgewichtszustande des flüssigen Aethers geführt, haben sich also die Druckdifferenzen ausgeglichen, so hört auch diese Wellenbewegung auf, und der feste Aether befindet sich auch in einem gewissen Gleichgewichtszustande. Das ist sein electrostatischer Zustand. Den Differentialgleichungen für das Gleichgewicht des festen elastischen Körpers:

$$(1)\quad \begin{cases} c^2 \Delta u + (C^2 - c^2)\dfrac{\partial \sigma}{\partial x} = 0, \\ c^2 \Delta v + (C^2 - c^2)\dfrac{\partial \sigma}{\partial y} = 0, \\ c^2 \Delta w + (C^2 - c^2)\dfrac{\partial \sigma}{\partial z} = 0, \end{cases} \qquad \sigma = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}, \quad \Delta \sigma = 0,$$

wird genügt durch die Annahme:

$$(2)\quad \begin{cases} \Delta u = -\dfrac{C^2 - c^2}{c^2}\dfrac{\partial \sigma}{\partial x}, & u = \dfrac{C^2 - c^2}{4\pi c^2}\int \frac{1}{r}\frac{\partial \sigma}{\partial \xi}\, d\tau_1 + u_0, \\ \Delta v = -\dfrac{C^2 - c^2}{c^2}\dfrac{\partial \sigma}{\partial y}, & v = \dfrac{C^2 - c^2}{4\pi c^2}\int \frac{1}{r}\frac{\partial \sigma}{\partial \eta}\, d\tau_1 + v_0, \\ \Delta w = -\dfrac{C^2 - c^2}{c^2}\dfrac{\partial \sigma}{\partial z}, & w = \dfrac{C^2 - c^2}{4\pi c^2}\int \frac{1}{r}\frac{\partial \sigma}{\partial \zeta}\, d\tau_1 + w_0, \end{cases}$$

wo die Integration über den ganzen, mit festem Aether erfüllten Raum zu erstrecken ist, dessen Element $d\tau_1$ heisst, und wieder $r = \sqrt{(x-\xi)^2 + (y-\eta)^2 + (z-\zeta)^2}$ den Abstand dieses Elementes $d\tau_1$ im Punkt $\xi\,\eta\,\zeta$ von dem Punkte $x\,y\,z$ bezeichnet, in welchen die Verrückung $u\,v\,w$ entsteht. $u_0 v_0 w_0$ bedeuten Functionen, die im Integrationsraume den Bedingungen genügen:

$$(2b)\qquad \Delta u_0 = 0, \quad \Delta v_0 = 0, \quad \Delta w_0 = 0.$$

Ueber diese Functionen muss nun so verfügt werden, dass der Ausdruck $\partial u/\partial x + \partial v/\partial y + \partial w/\partial z$, gebildet aus den Gleichungen (2), den Werth σ annimmt. Setzt man:

$$(2c)\qquad \sigma_0 = \frac{\partial u_0}{\partial x} + \frac{\partial v_0}{\partial y} + \frac{\partial w_0}{\partial z}, \qquad \text{so wird:}$$

Digitized by Google

$$\sigma = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = \frac{C^2 - c^2}{4\pi c^2} \int \left(\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \frac{\partial \sigma}{\partial \xi} + \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y} \frac{\partial \sigma}{\partial \eta} + \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z} \frac{\partial \sigma}{\partial \zeta} \right) d\tau_1 + \sigma_0$$

$$= - \frac{C^2 - c^2}{4\pi c^2} \int \left(\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial \xi} \frac{\partial \sigma}{\partial \xi} + \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial \eta} \frac{\partial \sigma}{\partial \eta} + \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial \zeta} \frac{\partial \sigma}{\partial \zeta} \right) d\tau_1 + \sigma_0$$

$$= + \frac{C^2 - c^2}{4\pi c^2} \int \frac{1}{r} \Delta \sigma \, d\tau_1 + \frac{C^2 - c^2}{4\pi c^2} \int \frac{1}{r} \frac{\partial \sigma}{\partial n} ds + \sigma_0$$

zufolge des Green'schen Satzes. Hier ist die zweite Integration über alle Elemente ds der Grenzfläche des festen Aethers, also über alle Leiteroberflächenelemente zu führen. Die nach aussen gerichtete Normale der letzteren heisst n. Bei dieser Anwendung des Green'schen Satzes ist zunächst eine kleine um xyz beschriebene Kugel vom Integrationsraume auszuschliessen; eine bekannte Schlussweise zeigt, dass das Resultat dadurch nicht beeinflusst wird. Die Integration über die Kugelfläche mit unendlich wachsendem Radius R kann ebenfalls unterdrückt werden, wenn $\partial\sigma/\partial n$ stärker als $1/R$ gegen die Null convergirt. Da nun im äthererfüllten Raume $\Delta\sigma = 0$ sein muss, wenn Gleichgewicht bestehen soll, so fragt es sich, ob σ_0 so gewählt werden kann, dass:

$$\sigma = \frac{C^2 - c^2}{4\pi c^2} \int \frac{1}{r} \frac{\partial \sigma}{\partial n} ds + \sigma_0. \tag{3}$$

Das erste Glied der rechten Seite ist ein Flächenpotential, und zwar ein Potential der Leiteroberflächen. Der Sprung, den $\partial\sigma/\partial n$ an diesen Flächen erleidet, ist $\partial\sigma/\partial n$ selbst, denn im Innern der Leiter kann Gleichgewicht nur herrschen, wenn dort σ constant, also die Ableitung nach der inneren Normale gleich Null ist. Somit ist:

$$- \frac{1}{4\pi} \int \frac{1}{r} \frac{\partial \sigma}{\partial n} ds = \sigma, \tag{4}$$

und Gleichung (3) wird:

$$\sigma = \frac{c}{C^2} \sigma_0. \tag{5}$$

Wir wollen noch definiren:

$$- 4\pi e = \frac{\partial \sigma}{\partial n}, \qquad - 4\pi e_0 = \frac{\partial \sigma_0}{\partial n}, \tag{6}$$

Digitized by Google

wodurch wir erhalten:

$$(6b) \qquad \sigma = \int \frac{e}{r}\, ds, \qquad \sigma_0 = \int \frac{e_0}{r}\, ds, \qquad e = \frac{c^2}{C^2}\, e_0.$$

Die Function σ_0 hat sämmtliche Eigenschaften des electrostatischen Potentials, welchem also in unserer Theorie die Dilatation des Aethers proportional ist. Der Proportionalitätsfactor ist als die sogenannte Dielectricitätsconstante anzusehen:

$$(7) \qquad \frac{c^2}{C^2} = 1 + 4\pi K; \quad 4\pi K = -\frac{C^2 - c^2}{C^2}.$$

In Medien, in welchen $C = c$ ist, würde eine dielectrische Polarisation nicht stattfinden.

Die Gleichungen für das dielectrische Moment erhalten wir, wenn wir dessen Componenten UVW definiren durch:

$$(8) \quad \begin{cases} \Delta u = -4\pi U, & u = \int \frac{U}{r}\, d\tau_1 + u_0, & \Delta u_0 = 0, \\ \Delta v = -4\pi V, & v = \int \frac{V}{r}\, d\tau_1 + v_0, & \Delta v_0 = 0, \\ \Delta w = -4\pi W, & w = \int \frac{W}{r}\, d\tau_1 + w_0, & \Delta w_0 = 0. \end{cases}$$

Denn dann wird mit Benutzung von (2), (5) und (6):

$$(9) \quad \begin{cases} U = \frac{C^2 - c^2}{4\pi c^2} \frac{\partial}{\partial x} \int \frac{e}{r}\, ds = \frac{C^2 - c^2}{4\pi C^2} \frac{\partial}{\partial x} \int \frac{e_0}{r}\, ds, \\ V = \frac{C^2 - c^2}{4\pi c^2} \frac{\partial}{\partial y} \int \frac{e}{r}\, ds = \frac{C^2 - c^2}{4\pi C^2} \frac{\partial}{\partial y} \int \frac{e_0}{r}\, ds, \\ W = \frac{C^2 - c^2}{4\pi c^2} \frac{\partial}{\partial z} \int \frac{e}{r}\, ds = \frac{C^2 - c^2}{4\pi C^2} \frac{\partial}{\partial z} \int \frac{e_0}{r}\, ds. \end{cases}$$

Der hier auftretende Factor $(C^2 - c^2)/4\pi C^2$ ist nach (7) gleich $-K$.

Die Grössen e und e_0 lassen sich noch durch die dielectrischen Momente ausdrücken, welche an den Leiteroberflächen vorhanden sind:

$$(10) \quad \begin{cases} e = -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial \sigma}{\partial n} = -\frac{c^2}{C^2 - c^2} (U\cos(xn) + V\cos(yn) + W\cos(zn)), \\ e_0 = -\frac{C^2}{C^2 - c^2} (U\cos(xn) + V\cos(yn) + W\cos(zn)). \end{cases}$$

So lange der electrische Gleichgewichtszustand nicht eingetreten ist, gelten für den Aether der Dielectrica die elastischen Differentialgleichungen, welche, wenn man durch

Digitized by Google

die Gleichungen (8) das dielectrische Moment einführt, die Maxwell'sche Form annehmen:

$$(11)\quad \begin{cases} 4\pi U = \dfrac{C^2-c^2}{c^2}\dfrac{\partial\sigma}{\partial x} - \dfrac{1}{c^2}\cdot\dfrac{\partial^2 u}{\partial t^2} = -4\pi K\dfrac{\partial\sigma_0}{\partial x} - \dfrac{1}{c^2}\dfrac{\partial^2 u}{\partial t^2} \\ 4\pi V = \dfrac{C^2-c^2}{c^2}\dfrac{\partial\sigma}{\partial y} - \dfrac{1}{c^2}\cdot\dfrac{\partial^2 v}{\partial t^2} = -4\pi K\dfrac{\partial\sigma_0}{\partial y} - \dfrac{1}{c^2}\dfrac{\partial^2 v}{\partial t^2} \\ 4\pi W = \dfrac{C^2-c^2}{c^2}\dfrac{\partial\sigma}{\partial z} - \dfrac{1}{c^2}\cdot\dfrac{\partial^2 w}{\partial t^2} = -4\pi K\dfrac{\partial\sigma_0}{\partial z} - \dfrac{1}{c^2}\dfrac{\partial^2 w}{\partial t^2}. \end{cases}$$

Die hier entwickelte Theorie der Dielectrica schliesst sich den von Faraday herrührenden und von Maxwell mathematisch durchgeführten Vorstellungen an. Sie bietet eine sehr durchsichtige Auffassung der Uebertragung electrischer Energie. Ein electrisch geladener Körper ist ein solcher, der das umgebende Medium in einen Zustand der Spannung versetzt. Ist der Körper nicht gleichzeitig durchströmt, so geht überhaupt nichts in ihm vor, der electrostatische Vorgang findet (wie besonders Maxwell scharf hervorhebt) im wesentlichen nur im Dielectricum statt. Nennen wir einen Körper positiv electrisch, der das umgebende Medium verdünnt, negativ einen, der es verdichtet. Die Verdünnung (bez. Verdichtung) σ ist der Entfernung r vom Leiter umgekehrt proportional und direct proportional dem „Gefälle" an der Leiteroberfläche, d. h. dem Differentialquotienten $= -1/4\pi\cdot\partial\sigma/\partial n$. Dieses Gefälle stellt die electrische Dichtigkeit, die Verdünnung das electrische Potential dar. Ein positiv electrischer Körper hat ein positives Gefälle, da er den umgebenden Aether verdünnt, und diese Verdünnung nach dem Unendlichen hin zu 0 abnimmt. In der Umgebung eines solchen positiven Körpers herrscht also überall positives Gefälle in der Richtung vom Körper fort, negatives in der entgegengesetzten. Ein zweiter Leiter wird daher an der dem ersten zugewandten Seite negatives, an der abgewandten positives Gefälle besitzen und demgemäss electrisch influirt sein.

Die electrische Anziehung und Abstossung erfordert die Annahme, dass an der Leiteroberfläche eine beschleunigende Kraft auf die Molecüle des Leiters wie auf materielle Punkte übertragen wird, deren Componenten sind:

Digitized by Google

$$(12)\quad \begin{cases} \frac{1}{4\pi}\frac{\partial\sigma}{\partial n}\cdot\frac{\partial\sigma}{\partial x} = -e_1\frac{\partial}{\partial x}\int\frac{e_2}{r}ds, \quad \frac{1}{4\pi}\frac{\partial\sigma}{\partial n}\cdot\frac{\partial\sigma}{\partial y} = -e_1\frac{\partial}{\partial y}\int\frac{e_2}{r}ds, \\ \frac{1}{4\pi}\frac{\partial\sigma}{\partial n}\cdot\frac{\partial\sigma}{\partial z} = -e_1\frac{\partial}{\partial z}\int\frac{e_2}{r}ds. \end{cases}$$

Schliesslich sei bemerkt, dass nach Formel (7) (abweichend von dem Maxwell'schen Ergebniss) die Dielectricitätsconstante $1+4\pi K$ nur dann dem Quadrate des Brechungsindex proportional ist, wenn in allen Medien die Fortpflanzungsgeschwindigkeit für Longitudinalwellen die gleiche ist. Ob dies der Fall, kann daher durch Vergleichung der Dielectricitätsconstante und des Brechungsindex experimentell entschieden werden.

Die dargelegte Auffassung der Naturerscheinungen erklärt die sogenannten Fernewirkungen durch eine Fortpflanzung der Energie in demselben Medium, in welchem sich die Energie fortpflanzt, die wir als Licht und strahlende Wärme kennen. Durch gewisse transversale Schwingungen um die natürliche Gleichgewichtslage pflanzt der Aether die letztgenannten Formen der Energie fort, während die Fernewirkungen bedingt werden durch bleibende Verrückungen der Aethertheile in eine neue, die betreffende Fernewirkung charakterisirende Gleichgewichtslage. Der Uebergang aus einer Gleichgewichtslage in die andere wird durch Transversal- und Longitudinalschwingungen herbeigeführt.

In ihrem hier dargelegten Stadium ist unsere Auffassungsweise noch eine mangelhafte, sie ist nach zwei Richtungen hin weiterer Entwickelung bedürftig. Die ponderomotorischen Wirkungen müssen auch nach obiger Darlegung noch durch so viel Receptionshypothesen erklärt werden, als es verschiedene Arten solcher Fernewirkungen gibt. Auch muss hypothetisch angenommen werden, dass sich die Molecüle wie materielle Punkte nach den Axiomen der Mechanik bewegen. Ein tieferes Eindringen in die Mechanik des Aethers dürfte eine Verminderung der Anzahl dieser Hypothesen herbeiführen. Ferner erübrigt es, die molecularen Vorgänge der dargelegten Auffassung zu unterwerfen. Eine flüchtige Betrachtung einzelner derselben lässt erwarten, dass

Digitized by Google

für ihre Erklärung gerade die Mechanik des Aeth
von besonderem Werthe erweisen wird. Dabei w
eine Erweiterung unserer Principien nöthig machen
noch radiale Schwingungen der Molecüle, bei denen
Volumen periodisch ändert, heranzuziehen sind.

Aber in dem jetzigen Stadium bereits scheinen
vorgetragenen Anschauungen ein erhebliches Stück de
der mathematischen Physik näher zu führen: alle
tiven Unterschiede der Materie auf Unterschiede
wegungszustandes zu reduciren. Denn meine Da
zeigt, dass zur Erklärung der Fernewirkungen und de
lung nur die Annahme eines einzigen Stoffes (des Aether
derlich ist, d. h. dass für diese Erscheinungen alle Qu
die man einem Stoffe zuschreiben kann, einflusslos sind
der einen, dass er sich bewegt, oder dass im Begriffe
nichts anderes gedacht zu werden braucht, als „das Bewe

XII. *Bemerkung zu der Abhandlung: Ueber ein neues Volumenometer*[1]*; von A. Paa*

Herr Dr. v. Baumhauer schreibt mir, dass er in
Archiv. Néerland. III. p. 385. 1868 ein Volumenome
schrieben habe, welches dem meinigen identisch gle
Ich habe weder die Beschreibung noch das Inst
selbst gekannt, finde auch in den Fortschritten der
keinen Bericht darüber.

Herr Dr. v. Baumhauer, der mir jetzt einen A
seiner Beschreibung zusendet, sagt von dem betreffend
strument selbst, dass es dem von Regnault const
ähnlich sei. Ich kann ihm daher nur die Priorität in
auf die Anwendung des Kautschukschlauches zuerk
was ich hiermit gern thue.

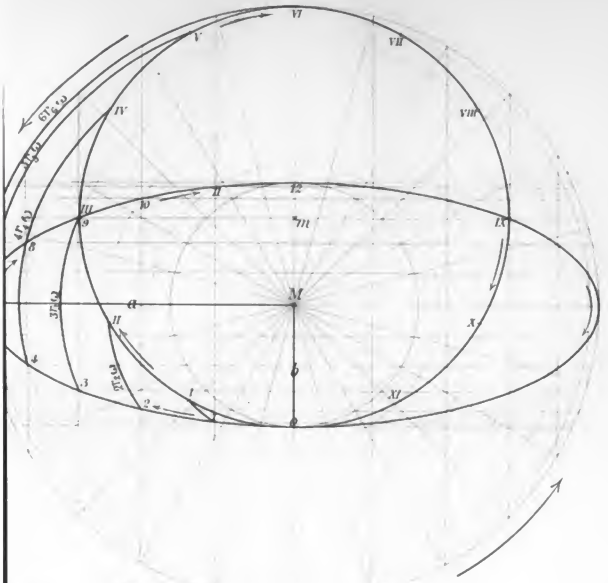
Selbst wenn ich das Instrument gekannt hätte,
ich keinen Anstand genommen haben, auch das m
dem Rüdorff'schen ähnliche, zu beschreiben, da ich
quemer finde, und das schon vor Jahren construirte
auf Wunsch einiger Collegen, die es sich angeschafft
zu publiciren.

1) Paalzow, Wied. Ann. **13.** p. 332. 1881.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

Fig 11



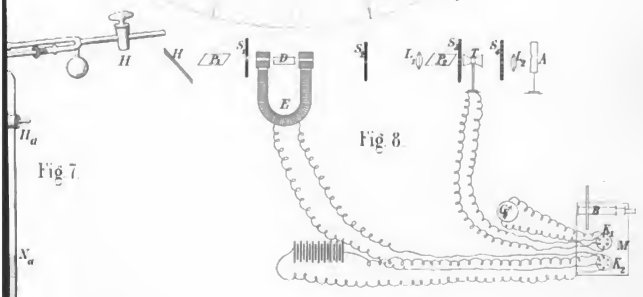


Fig. 7.

Fig. 8.

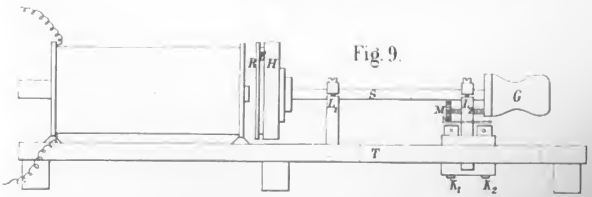


Fig. 9.

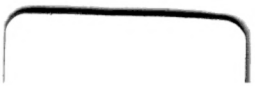
ung Fig. 10. 11.

Digitized by Google

Digitized by Google

Säure Alkohol

Digitized by Google



Digitized by Google

1881. ANNALEN № 10.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND XIV.

I. *Photometrische Untersuchungen über Absorption des Lichtes in isotropen und anisotropen Medien; von Carl Pulfrich.*

(Auszug aus der Dissertation nebst Zusätzen.)

Die ältesten Untersuchungen über die Bestimmung der Lichtabsorption in farbigen Medien liegen uns in den Arbeiten von Beer[1]) und Glan[2]) vor. Dieselben beschränken sich auf die Absorption des durch rothes Glas gegangenen Lichtes in Salzlösungen von verschiedener Concentration. Ausserdem besitzen wir von Bunsen und Roscoe[3]) Absorptionsmessungen an Lösungen von gewöhnlicher rother Tinte und endlich solche von Zöllner[4]) an dunkelgrauen, aber durchweg klaren Mischungen verschiedener Salzlösungen. Das durch diese Arbeiten festgestellte Absorptionsgesetz, dass das Licht bei seinem Durchgange durch jede neue Schicht immer den gleichvielten Theil seiner Intensität verliert, fand O. Hagen[5]) auch für die Krystalle bestätigt.

Von den neueren Untersuchungen verdienen besonders die werthvollen und umfangreichen Arbeiten von Vierordt[6]) genannt zu werden; diese und die Messungen von Glan[7]),

1) Beer, Pogg. Ann. **86.** p. 78. 1852.
2) Glan, Pogg. Ann. **141.** p. 68. 1870.
3) Bunsen u. Roscoe, Pogg. Ann. **101.** p. 247. 1857.
4) Zöllner, Pogg. Ann. **109.** p. 254. 1860.
5) O. Hagen, Pogg. Ann. **106.** p. 331. 1859.
6) Vierordt, „Die Anwendung des Spectralapparates zur Messung des farbigen Lichtes", Tüb. 1871. „Die Anw. etc. zur Photometrie der Absorptionsspectren", Tüb. 1873. „Die Anw. etc. in der quantitativen Analyse", Tüb. 1876.
7) Glan, Wied. Ann. **3.** p. 54. 1878.

Digitized by Google

Gouy, Trannin, Govi, Hüfner und Anderen dehnen sich auf Licht von verschiedener Wellenlänge aus.

In der vorliegenden Arbeit habe ich mir die Aufgabe gestellt, genaue Messungen der Absorptionscurven einiger farbiger Medien auszuführen. Die Arbeit zerfällt in vier Theile; im ersten gebe ich das angewandte Beobachtungsverfahren, im zweiten und dritten die Ergebnisse der Beobachtungen und werde mich endlich im vierten Theile auf einen Vergleich der Ketteler'schen Dispersionstheorie mit meinen Beobachtungen einlassen.

Die experimentellen Untersuchungen geschahen in dem hiesigen Cabinet unter der gütigen Leitung und Beaufsichtigung des Hrn. Prof. Dr. Ed. Ketteler, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

I. Das Beobachtungsverfahren.

1) Die benutzten Apparate. Für die Untersuchungen standen mir die beiden Spectrophotometer von Vierordt[1]) und Glan[2]) zur Verfügung, und zwar das erstere in seiner einfachsten ursprünglichen Gestalt mit nur zwei beweglichen Platten; das letztere ist von Schmidt und Haensch in Berlin verfertigt. Der Vierordt'sche Apparat hat jedoch nur in einem Falle Verwendung gefunden. Im Uebrigen sind die mitgetheilten Beobachtungen alle mit dem Glan'schen Photometer angestellt worden.

Das Princip, auf welchem dieser Apparat basirt[3]), ist wie dessen Behandlung hinlänglich bekannt, und bedarf nur das benutzte Exemplar einer kurzen Besprechung. Während beim Vierordt'schen Photometer der Quotient der Spaltbreiten das Verhältniss der übrig bleibenden Lichtmenge (i_λ) zur ursprünglichen (=1) misst[4]), wird bekanntlich beim Glan'schen Photometer i_λ gefunden nach folgender Formel:

1) a. a. O. Tüb. 1873.

2) Glan, Wied. Ann. **1.** p. 351. 1877.

3) H. C. Vogel hat (Berl. Monatsber. p. 104. 1877) den Glan'schen Apparat mit einigen Aenderungen zu astro-physikalischen Zwecken verwandt.

4) Ein directer Vergleich der beiden Apparate ergab für geringe und mittlere Absorptionen Gleichheit der nach den verschiedenen Methoden

Digitized by Google

$$i_3 = \frac{a_1}{a} \operatorname{ctg}^2 \alpha = \operatorname{tg}^2 \alpha' . \operatorname{ctg}^2 \alpha,$$

wo α den Winkel bedeutet, um den das Nicol bis zur Gleichheit der beiden Spectren gedreht werden muss, von der Stelle aus gerechnet, wo das ordentliche Bild verschwindet.[1]) a_1 und a sind zwei Coëfficienten, welche die Schwächung der beiden Lichtbündel im Apparate selbst bezeichnen und dementsprechend ist α' der zur Erhaltung gleicher Helligkeit nöthige Drehungswinkel bei gleich beleuchteten Spalten.

Zum Zwecke der Erreichung einer möglichst gleichen Beleuchtung wurde der Apparat zuerst mittelst einer Libelle auf seine horizontale Stellung geprüft und dann die Lichtquelle mit dem Spalte in gleiche Höhe gebracht. Für den speciellen Fall, dass $a_1 = a$, wird $\alpha' = 45^0$; und dieser Werth resultirte auch in den meisten Fällen. α' wurde vor und nach einer jeden Versuchsreihe sorgfältig bestimmt. Machte sich während derselben für die als Lichtquelle benutzte Petroleumflamme eine langsame Aenderung des Winkels α' bemerkbar, so wurde für die intermediären Punkte passend interpolirt. — Es ergab sich ferner der Winkel α' für alle Strahlen des Spectrums gleich. Nur im äussersten Roth (bei Beginn der calorischen Strahlen) trat eine geringe Abweichung ein. Die Ursache dieses letzteren Umstandes dürfte wohl in einer ungleichen Emissionsfähigkeit der beiden um die Breite des vorderen Plättchens voneinander abstehenden Flammenpartieen zu suchen sein.

Es sei hier gleich bemerkt, dass bei Drehungen des Nicols sich eine Verschiebung[2]) des Spectrums gegen die

bestimmten Werthe i_3; für stärkere Absorptionen jedoch fielen die nach Vierordt gefundenen i_3 bedeutend grösser aus. Gerade da, wo das Vierordt'sche Photometer in seiner vorliegenden Gestalt seine Dienste versagte, entwickelte das Glan'sche erst recht seine Leistungsfähigkeit. — Im Uebrigen wird der Vierordt'sche Apparat überall da brauchbar sein, wo die Absorptionscurve keine zu starken Krümmungen zeigt.

1) Zur Bestimmung dieses Punktes, welcher für das benutzte Exemplar bei $+0^0 16'$ liegend gefunden wurde, beobachtete ich mit Erfolg das Verschwinden des Na- und Li-Lichtes. Dabei war die untere Hälfte des weit geöffneten Doppelspaltes durch einen Schirm verdeckt.

2) Wegen mangelnden Parallelismus der Endflächen des Polarisationsprismas; vgl. Glan, Pflüger's Archiv. **24.** p. 320. 1881.

Digitized by Google

Scala bemerkbar machte. Bis zu 90° ist sie ungefähr gleich 1 Scalentheil dem rothen Ende des Spectrums zu. Die abgelesenen Drehungswinkel (ich beschränkte mich auf den I. Quadranten) gehören also zu mehr oder minder nach Blau verschobenen Wellenlängen. Insbesondere tritt dies im Roth stark hervor. Bei den weiter unten folgenden Beobachtungsreihen ist dieser lästige Umstand unberücksichtigt geblieben; nur bei den Turmalinen (p. 199) habe ich, wegen der Eigenthümlichkeit der Absorptionscurven dieser Krystalle, die Correction auf eine dort angedeutete Weise vorgenommen. Immerhin erleiden die übrigen Curven, wo dieselbe unterblieben ist, nur geringe Verschiebungen nach Blau. Jedoch ist klar, dass dieser Umstand eine wesentliche Rolle bei der Beurtheilung der Quotienten Q in den weiter unten folgenden Tabellen spielt.[1])

Infolge der verschiedenen ordinären wie extraordinären Dispersion des Kalkspaths war eine scharfe Berührung der beiden Spectren nur für eine Farbe möglich. Um sie für jeden beliebigen Spectralbezirk herzustellen, musste die Lage des Collimatorspaltes etwas geändert und demzufolge das Fernrohr von neuem eingestellt werden. Letzteres hatte nun aber ein Undeutlichwerden der Scala zur Folge; dieselbe zeigte bei Bewegungen des Auges nicht unbeträchtliche Verschiebungen gegen die Ocularblende. Es gab dieser Umstand leicht zu Fehlern in der Ablesung von Scalentheilen (resp. λ) Anlass. Um dies in etwas wenigstens zu vermeiden, wurde (bei Messungen über einen nicht zu grossen Spectralbezirk) die Stellung der Scala zum Fernrohr so regulirt, dass für die Mitte des betreffenden Feldes Ocularblende, Scala und Spectrum deutlich erschienen und keine Parallaxe zeigten.[2])

1) Wollte man das Nicol nicht, wie bei dem benutzten Exemplar, am Collimatorrohr, sondern am Ende des Fernrohrs anbringen, so würden jetzt die Scalentheile genau die gleiche Verschiebung erhalten bei Drehungen des Nicols, wie das Spectrum.

2) Sehr zweckmässig erscheint mir das jüngst von einem französischen Physiker in Anwendung gebrachte Verfahren, das Plättchen am Spalte durch einen schmalen, verschiebbaren Keil zu ersetzen. Zweck

Digitized by Google

2) Lichtquellen. Als solche wurden benutzt Drumond'sches Kalklicht und schliesslich wegen der grösseren Constanz Petroleumlicht.[1]) Jeder Tabelle ist die jeweils benutzte Lichtquelle beigeschrieben.

In allen Fällen war durch Linsen von ziemlicher Brennweite bewirkt, dass parallele Lichtstrahlen vertical auffielen. Die Flamme (bis zu 0,75 m vom Spalte entfernt) war von einem Kasten umschlossen, welcher nur Licht zum Photometer durchliess. Hier war wiederum durch aufgestellte schwarze Schirme und dem Collimatorrohre umgehängte Tücher dem auffallenden Lichte jeder andere Weg als allein durch den Apparat versperrt. Im Augenblicke der Messung herrschte vollständige Dunkelheit der Umgebung.[2]) Hervorzuheben ist, dass ich das rechte Auge nur zur Einstellung auf Gleichheit der beiden Spectralfelder benutzte. Bei den übrigen Ablesungen und Notirungen war es stets mit einem Tuche verbunden.

3) Herstellung der Absorptionsgefässe. Um die Lichtschwächung durch Reflexion zu vermeiden, benutzte ich, so weit es sich um Flüssigkeiten handelte, zuerst folgendes Gefäss. Durch Combination dreier homogener, planparalleler Glasplatten wurde ein zur Aufnahme der Flüssigkeit bestimmter Hohlraum hergestellt. Zwei waren aus derselben Glasscheibe geschnitten und stiessen mit ihren scharfen Schnittflächen genau aneinander; die dritte, grössere, bildete

---

und Nutzen hiervon liegen klar auf der Hand. Zunächst werden die zur genauen Einstellung nothwendigen Verrückungen am Collimatorrohre und Fernrohre illusorisch, indem die scharfe Berührung der beiden Spectren durch einfaches Hin- und Herschieben des Keiles erreicht wird. Ausserdem kommen eventuelle Verschiebungen von Scala und Farbe (die freilich bei meinem Apparate nicht auftraten), vor allem aber das oben gezeichnete Undeutlichwerden der Scala vollständig in Wegfall. Dem Experiment bleibt dann noch die Entscheidung überlassen, ob der Umstand, dass nun theils andere Flammenparthieen zur Vergleichung kommen, von störendem Einfluss sein kann.

1) Nach Zöllner bewahrt die Flamme ihre Constanz $1^1/_2$ bis 2 Stunden hindurch.

2) Ueber die Vorsichtsmassregeln siehe Vierordt a. a. O.; ferner Helmholtz, „Physiologische Optik“ und endlich Vogel, „Spectralanalyse“.

Digitized by Google

die Rückseite des Gefässes. Es entstand so eine Doppelschicht, bestehend aus einer unteren und einer genau sich daran anschliessenden oberen Schicht; die Dicke der letzteren konnte mittelst zwischen gelegter Messingstreifen variirt werden. Die hierdurch hervorgerufene Dickendifferenz $\frac{1}{3}$ (der Einfluss der Reflexion ungleich geschwächter Lichtbündel an der hinteren Glasfläche möge vernachlässigt werden) bildete somit die wirksame Schicht; sie wurde mit einem sehr feinen Sphärometer (500theilig, 1 Theil = 0,000 856 mm) gemessen. — Jedoch ist dieses Gefäss nur bei den Vorversuchen und den in Tab. II niedergelegten Beobachtungen benutzt worden. Mängel bezüglich der aneinander stossenden Schnittflächen obiger Glasplatten machten es namentlich für den Vierordt'schen Apparat wenig brauchbar. Bei allen folgenden Versuchen benutzte ich das sog. Schulz'sche Gefäss[1]). Die obere, genau horizontal zu stellende Fläche des in die Zelle eingetauchten Glaskörpers projicirt sich auf dem Spalte als haarscharfe Linie. Auch liegt nicht, wie es bei den obigen Gefässen (dieselben werden bei der Messung durch das Sphärometer mehr oder weniger zusammengepresst) der Fall ist, die Gefahr einer Aenderung der wirksamen Schicht vor.

4) Bestimmung der Wellenlängen. — Behandlung des Ocularspaltes. Zur Uebertragung der Scalentheile in Wellenlängen wählte ich den Weg der graphischen Darstellung. Zu dem Ende wurden etwa 15 Fraunhofer'sche Linien, die bekannten Spectrallinien der Salze K, Li, Na, Ca, Ba, Tl, Sr und die drei Wasserstofflinien H_α, H_β und H_γ in die Scala eingezeichnet; die ihnen zukommenden Wellenlängen wurden dann nach den Messungen von Thalén und Sieben als Ordinaten aufgetragen. Die in sehr grossem Maassstabe ausgeführte Zeichnung gestattete für jeden Theilstrich der Scala die zugehörige Wellenlänge bis auf wenige Einheiten der 4. Decimale genau abzulesen, eine für meine Zwecke hinreichende Genauigkeit. Vor und nach einer jeden Versuchsreihe wurde die Lage der Na-Linie, welche stets auf 170 der Glan'schen Scala stand, genau revidirt. Tab. I

1) H. W. Vogel, Spectralanalyse, p. 342.

Digitized by Google

gibt einige Scalentheile nebst den dazu gehörigen Wellenlängen λ. — Der Ocularspalt hatte gewöhnlich die Breite eines Scalentheiles. Doch musste dieselbe je nach dem gewählten Spectralbezirk, resp. der Steigung der Absorptionscurve, entsprechend variirt werden. Auch erwies es sich als zweckmässig, im Blau den Spalt auf das Zwei- bis Dreifache zu verbreitern.

Wellenlängen. Tab. I.

Sc.	λ	Sc.	λ	Sc.	λ	Sc.	λ
130	0,7520	155	0,6379	180	0,5630	210	0,5037
135	0,7255	160	0,6201	185	0,5514	220	0,4881
140	0,7009	165	0,6038	190	0,5407	230	0,4741
145	0,6782	170	0,5889	195	0,5307	240	0,4609
150	0,6572	175	0,5755	200	0,5212	250	0,4493

5) Berechnung der Extinctionscoëfficienten aus den Lichtmengen i_δ. Durch Absorption wird die Amplitude der in das ponderable Mittel eindringenden Schwingungen vermindert. Denken wir uns das Mittel in unendlich viele und dünne Schichten von der Breite Δ_δ zerlegt und machen ferner die Annahme, dass die Abnahme der Excursion dem durchlaufenen Wege Δ_δ und dem Amplitudenwerth A beim Eintritt in die Schicht proportional sei, so ergibt die Entwickelung für den Endwerth der Amplitude A_δ, nach dem Durchgange durch eine endliche Schicht von der Dicke δ, die Exponentialfunction:

$$A_\delta = A \cdot e^{-\varkappa \cdot \delta}.$$

Hierin ist e die Basis des natürlichen Logarithmensystems. $\varkappa$ bedeutet die Absorptionsconstante, welche mit dem Extinctionscoëfficienten b/λ durch die Gleichung:

$$\frac{2\pi b}{\lambda} = \varkappa, \qquad \frac{b}{\lambda} = \frac{\varkappa}{2\pi}$$

verknüpft ist. Ersetzt man nun das Quadrat der Amplituden durch die bezüglichen Lichtintensitäten, so ergibt sich (die Anfangswerthe A und i gleich 1 gesetzt):

$$\varepsilon = \frac{b}{\lambda} = \frac{-\log i_\delta}{4\pi \cdot \delta \cdot M},$$

unter M den Modulus des natürlichen Logarithmensystems verstanden. λ und δ werden beide durch 1 mm als Einheit gemessen.

Digitized by Google

II. Untersuchung farbiger Flüssigkeiten.

Cyanin in Alkohol. Cyanin zeigt, in Alkohol gelöst, einen nahezu symmetrischen Absorptionsstreifen bei der Fraunhofer'schen Linie D; die Absorption nimmt dem blauen Ende des Spectrums zu etwas langsamer ab.

Das benutzte Cyanin stammt aus der Fabrik von Kahlbaum in Berlin. Zur Bestimmung der Concentration diente eine in 0,20 ccm getheilte Glasröhre. Tab. II p. 185 gibt die für eine Reihe von alkoholischen Cyaninlösungen ($C = 1$ bis $C = {}^1/_{64}$) gefundenen Extinctionscoëfficienten ε. Die Dicke der wirksamen Schicht war für sämmtliche Concentrationen $\mathfrak{z} = 1{,}044$ mm. Die erste Verticalcolumne der Tab. II enthält die Scalentheile des Glan'schen Apparates, die zweite die zugehörigen Wellenlängen in Tausendstel Millimetern angegeben. Bei den gegebenen Versuchsbedingungen wurden die mittleren Partieen des Absorptionsstreifens erst durch allmähliche Verdünnung zugänglich. Immerhin ist der Verlauf der Curven ganz interessant.

Mittelst eines feinen Meyerstein'schen Spectrometers wurde die mittlere Wellenlänge λ_m für sämmtliche Concentrationen bestimmt. Die gefundenen Werthe stehen am Schluss von jeder Verticalcolumne. Ich lege auf diese Zahlen zwar wenig Gewicht; sie zeigen aber deutlich, wie sich die scheinbare Mitte des Absorptionsstreifens mit abnehmender Concentration dem rothen Ende zu verschiebt. Es ist dieses der Unsymmetrie des Absorptionsstreifens zuzuschreiben; von einer eigentlichen Verschiebung mit wechselnder Concentration kann natürlich nicht die Rede sein. Die gleiche Erscheinung tritt ein, wenn bei Anwendung derselben Lösung die durchstrahlte Schicht variirt wird, während dasjenige λ, welches dem Maximum der Absorption entspricht, keine Verschiebungen erleidet.

Die Temperatur schwankte während einer Versuchsreihe zwischen 17 und 21° C. Innerhalb dieser Grenzen trat keine merkliche Einwirkung der Temperatur auf Absorption zu Tage. Die Verdunstung des Alkohols war bei der schmalen Berührungsfläche der Flüssigkeit mit der Luft eine

Digitized by Google

geringe; sie wurde durch einen aufgelegten Deckel auf ein Minimum beschränkt.[1])

Für jeden gewählten Spectralbezirk wurden mindestens drei Einzelmessungen gemacht und daraus das Mittel genommen. Nach Beendigung einer Versuchsreihe, die in der Reihenfolge vom rothen zum blauen Ende des Spectrums geschah, wurden rückwärts einige Controlbestimmungen gemacht.

Cyanin in Alkohol.

Kalklicht. $\delta = 1{,}044$ mm. Tab. II (s. Taf. III Fig. 1 1[2]).

Sc.	λ:	Conc. = 1	Conc. = $^1/_2$	Conc. = $^1/_4$	Conc. = $^1/_8$	Conc. = $^1/_{16}$	Conc. = $^1/_{32}$	Conc. = $^1/_{64}$
		$\varepsilon = \frac{b}{\lambda}$	$\varepsilon = \frac{b}{\lambda}$	$\varepsilon = \frac{b}{\lambda}$	$\varepsilon = \frac{b}{\lambda}$	$\varepsilon = \frac{b}{\lambda}$	$\varepsilon = \frac{b}{\lambda}$	$\varepsilon = \frac{b}{\lambda}$
140	0,7009	0,0015	—	—	—	—	—	—
144	0,6827	0,0273	0,0120	0,0060	—	—	—	—
146,5	0,6719	0,0489	0,0286	0,0160	0,0097	0,0035	—	—
148,5	0,6635	0,0898	0,0487	0,0266	0,0169	0,0091	0,0030	—
150	0,6572	—	0,0910	0,0413	0,0250	0,0145	0,0066	0,0015
152	0,6495	—	—	0,0845	0,0492	0,0283	0,0188	0,0053
155	0,6379	—	—	—	0,1314	0,0747	0,0423	0,0148
157,5	0,6290	—	—	—	—	0,1391	0,0796	0,0314
160	0,6201	—	—	—	—	0,2790	0,1520	0,0650
162	0,6136	—	—	—	—	—	—	0,1000
172	0,5836	—	—	—	—	—	0,2421	—
175	0,5755	—	—	—	—	—	0,1854	0,0762
177,5	0,5692	—	—	—	—	—	0,1499	0,0643
180	0,5630	—	—	—	—	—	0,1240	0,0500
182,5	0,5572	—	—	—	—	—	0,1043	0,0424
185	0,5514	—	—	—	—	0,1709	0,0855	0,0370
187,5	0,5460	—	—	—	0,2835	0,1503	0,0711	0,0330
190	0,5407	—	—	—	0,2201	0,1140	0,0572	0,0247
192,5	0,5357	—	—	—	0,1694	0,0905	0,0406	—
195	0,5307	—	—	—	0,1423	0,0816	0,0349	0,0150
200	0,5212	—	—	0,1830	0,1068	0,0442	0,0220	0,0097
205	0,5122	—	—	0,1231	0,0630	0,0260	0,0162	0,0063
210	0,5037	—	0,1990	0,0837	0,0392	0,0200	0,0080	—
215	0,4957	0,2162	0,1252	0,0549	0,0238	—	—	—
220	0,4881	0,1605	0,0964	0,0334	0,0139	—	—	—
225	0,4809	0,1156	0,0600	0,0220	—	—	—	—
230	0,4741	0,0879	0,0379	0,0135	—	—	—	—
240	0,4609	0,0332	0,0135	—	—	—	—	—
260	0,4387	0,0073	—	—	—	—	—	—
λ_m =	0,000 mm	5715	5740	5781	5803	5839	5864	5889

1) Bei leicht flüchtigen Lösungsmitteln (siehe weiter unten Schwefelkohlenstoff und Chloroform) wurde direct nach Füllung des Gefässes ein passender Deckel sorgfältig aufgekittet.

2) Zur Erläuterung dieser und der folgenden Figuren, welche die be-

Digitized by Google

Im Anschluss hieran lasse ich eine Tabelle folgen, welche zwei sehr dünne Cyaninlösungen umfasst. Ausser den Werthen ε sind noch die gefundenen Drehungswinkel α (α' ist ebenfalls angegeben) und die übrig bleibenden Lichtmengen i_δ verzeichnet, In der letzten Columne stehen die Quotienten Q der Extinctionscoëfficienten. Ich wandte ein dem Glan'schen Apparate beigegebenes Schulz'sches Absorptionsgefäss an; die Dickendifferenz der beiden Schichten (Dicke des Glaskörpers) war $\delta = 9{,}901$ mm. Als Lichtquelle diente hier und bei den folgenden Versuchen eine gewöhnliche Petroleumlampe mit Rundbrenner. Bei einiger Uebung

Cyanin in Alkohol.

Petroleumlicht. $\delta = 9{,}901$ mm. Tab. III (s. Taf. III Fig. 1 2.

Sc.	λ:	I. Versuchsreihe $\alpha' = 44^0\,22'$; $\lambda_m = 0{,}590$			II. Versuchsreihe $\alpha' = 43^0\,55'$; $\lambda_m = 0{,}590$			Q
		α	i_δ	$\varepsilon = \frac{b}{\lambda}$	α	i_δ	$\varepsilon = \frac{b}{\lambda}$	
152	0,6495	45° 7′	0,945	0,0004	45° 15′	0,911	0,0007	1,75
157	0,6308	47 40	0,794	0,0018	49 39	0,669	0,0032	1,77
159,5	0,6219	52 10	0,577	0,0044	56 55	0,394	0,0075	1,70
162	0,6136	58 58	0,346	0,0085	68 3	0,151	0,0152	1,78
164	0,6071	65 3	0,207	0,0127	75 42	0,0602	0,0226	1,78
167	0,5979	72 5	0,100	0,0185	81 32	0,0205	0,0312	1,69
169	0,5920	73 26	0,0846	0,0199	83 —	0,0140	0,0343	1,72
172	0,5836	72 23	0,0965	0,0188	81 55	0,0187	0,0320	1,70
173,5	0,5795	70 2	0,126	0,0166	79 32	0,0317	0,0277	1,67
176,5	0,5717	65 15	0,203	0,0128	74 53	0,0676	0,0216	1,69
179	0,5655	61 17	0,287	0,0100	70 25	0,118	0,0172	1,72
181,5	0,5595	59 2	0,344	0,0086	67 3	0,167	0,0144	1,67
186,5	0,5482	55 16	0,460	0,0062	61 29	0,274	0,0104	1,68
191	0,5387	52 38	0,558	0,0047	—	—	—	—
191,5	0,5377	52 15	0,574	0,0045	55 41*	0,432	0,0068	1,51
196	0,5288	49 36	0,693	0,0029	51 —*	0,608	0,0040	1,40
201	0,5194	47 58	0,778	0,0020	48 40*	0,717	0,0027	1,35
205	0,5122	46 50	0,841	0,0013	47 15*	0,792	0,0019	1,45
210	0,5037	46 3	0,888	0,0009	—	—	—	—

obachteten Absorptionscurven darstellen, möge Folgendes dienen. Bei den Abscissen λ entspricht eine Einheit der dritten Dec. $^1/_3$ mm der Zeichnung. Zur leichteren Orientirung sind die Ziffern einiger Scalentheile beigeschrieben. Bei den Ordinaten ε ist in den Figuren 1 2, 1 3, 1 4, 1 5, 1 7 u. 1 9 Taf. III eine Einheit der 3. Dec. gleich $^2/_3$ mm der Zeichnung. Die Ordinaten der Fig. 1 1 sind wie die der Figuren 1 8, in zehnfach kleinerem Massstabe aufgetragen worden.

Digitized by Google

gelangte ich zuletzt dazu, den Winkel α in allen Theilen des Spectrums bis auf 5—7 Minuten genau zu bestimmen; erst im blauen Theile stiegen die Beobachtungsfehler bis zu 30 Minuten, ja im letzten Blau und Violett bis zu 1 bis 2 Grad an.

Ein Fehler von 10 Minuten in der Bestimmung von α hat nun aber für mittlere Absorptionen in der Grösse i_3 eine Ungenauigkeit von 5 bis 6 Einheiten der dritten Decimale zur Folge. Für geringe Absorptionen stellt sich der Genauigkeitsgrad für i_3 bedeutend geringer, für starke hingegen bedeutend höher (vgl. die Werthe i_3 und α in Tab. III und den folgenden). Für die Extinctionscoëfficienten ε macht sich die Sache so, dass die letzte Ziffer der hingeschriebenen Werthe um höchstens zwei Einheiten unsicher ausfällt. Dieser Genauigkeitsgrad gilt für Tab. III und alle folgenden Versuchsreihen, wo das obige Absorptionsgefäss ($\zeta = 9{,}901$ mm) benutzt worden ist.

Die in Tab II (p. 185) verzeichneten Extinctionscoëfficienten haben einen geringeren Grad von Genauigkeit, einerseits wegen Anwendung des Kalklichtes und andererseits wegen der dort angegebenen, sehr geringen Dickendifferenz ζ. Derselbe wird nochbesonders durch den p. 180 erwähnten Umstand herabgedrückt. Ich habe deshalb auch in Bezug auf Tab. II darauf verzichtet, die bezüglichen Quotienten Q hinzuzuschreiben. Die Quotienten Q der Tab. III sind selbstverständlich innerhalb der Beobachtungsfehler gleich.[1]) Der Mittelwerth sämmtlicher, mit Ausschlus der vier letzten, ist 1,717.

Uebermangansaures Kali. Das Absorptionsspectrum dieses Salzes, welches in sehr starker Verdünnung fünf selbständige Streifen zeigt, von D bis ungefähr F, ist photometrisch schon von Vierordt[2]) untersucht worden. In den Regionen stärkerer Absorption musste jedoch Vierordt wegen der Unbrauchbarkeit seines Apparates für sehr starke Ab-

1) Vgl. p. 180 oben.

2) Vierordt, Die Anwendung des Spectralapparates etc. p. 101. Tüb. 1873.

Digitized by Google

sorptionen[1]), die Lösungen immer mehr verdünnen (Conc. 1, $^1/_4$ und $^1/_8$). Aus den gefundenen Extinctionscoëfficienten leitete dann Vierordt das Absorptionsverhältniss $\left(\frac{\text{Concentration}}{\text{Extinctionscoëfficient}}\right)$ ab. Ich habe nun mit dem Glan'schen Photometer zwei wässerige Lösungen (Conc. 1 und $^1/_5$) von übermangansaurem Kali untersucht. Die Resultate stehen in Tab. IV. Die letzte, mit Q überschriebene Columne gibt die Quotienten der zusammengehörigen Extinctionscoëfficienten. Die Bedeutung der übrigen Columnen ist dieselbe wie in Tab. III.

Uebermangansaures Kali.

Petroleumlicht. $\delta = 9{,}901$ mm. Tab. IV (s. Taf. III Fig. 1 s).

Sc.	λ :	Concentration 1 $\alpha' = 45^0\,5'$			Concentration $^1/_5$ $\alpha' = 45^0\,5'$			Q	
		α	i_δ	$\varepsilon = \frac{b}{\lambda}$	α	i_δ	$\varepsilon = \frac{b}{\lambda}$		
160	0,6201	49° 35′	0,730	0,0025	46° 5′	0,933	0,0005	5,00	
165	0,6038	52 5	0,610	0,0040	46 35	0,901	0,0008	5,00	
170	0,5889	56 24	0,444	0,0065	47 25	0,850	0,0013	5,00	
175	0,5755	74 33	0,0767	0,0206	51 45	0,626	0,0038	5,32	
177	0,5705	78 45	0,0398	0,0259	53 55	0,534	0,0050	5,18	I
180	0,5630	79 50	0,0323	0,0276	54 —	0,531	0,0051	5,41	
183	0,5560	84 —	0,0111	0,0361	54 32	0,509	0,0054	6,66	
185	0,5514	85 45	0,0055	0,0418	57 38	0,404	0,0073	5,73	
187	0,5471	86 30	0,0038	0,0448	59 50	0,340	0,0087	5,15	II
190	0,5407	85 52	0,0052	0,0422	58 42	0,372	0,0080	5,27	
193	0,5347	85 55	0,0051	0,0424	57 47	0,400	0,0074	5,73	
195	0,5307	86 23	0,0040	0,0444	58 57	0,365	0,0081	5,48	
198	0,5250	86 29	0,0038	0,0447	59 41	0,344	0,0086	5,18	III
200	0,5212	85 38	0,0059	0,0414	58 32	0,377	0,0078	5,31	
203	0,5158	83 10	0,0145	0,0340	55 42	0,469	0,0061	5,57	
206	0,5105	83 —	0,0151	0,0337	55 50	0,463	0,0062	5,44	
209	0,5054	83 22	0,0136	0,0346	55 52	0,462	0,0062	5,58	IV
212	0,5005	79 15	0,0363	0,0267	—	—	—	—	
215	0,4957	76 2	0,0622	0,0223	52 5	0,610	0,0040	5,56	
217	0,4927	74 27	0,0780	0,0205	—	—	—	—	
218	0,4911	73 44	0,0857	0,0198	—	—	—	—	V
220	0,4881	73 —	0,0940	0,0190	52 35	0,589	0,0043	4,42	
223	0,4838	71 15	0,116	0,0173	—	—	—	—	
225	0,4809	66 43	0,186	0,0135	49 16	0,746	0,0024	5,63	
230	0,4741	63 5	0,259	0,0109	—	—	—	—	
240	0,4609	54 47	0,501	0,0056	46 52	0,882	0,0010	5,60	
250	0,4493	50 35	0,679	0,0031	—	—	—	—	

1) Der kleinste Werth, welcher bei Vierordt (a. a. O.) für i_δ vorkommt, ist $i_\delta = 0{,}033$; in der Tab. V ist der kleinste Werth $i_\delta = 0{,}0038$; vgl. ferner die in Tab. IX etc. vorkommenden Werthe i_δ

Digitized by Google

Die Tabelle zeigt deutlich die fünf Absorptionsmaxima. Numerirt man dieselben in ihrer Reihenfolge von Roth nach Blau mit I, II, . . V, so ergeben sich II und III als ziemlich gleich, dann folgt abwärts IV, I und endlich V. Die gleiche Reihenfolge findet Vierordt; bei ihm ist III etwas grösser als II.

Aus den neueren Untersuchungen Glan's[1]) geht hervor, dass die Abhängigkeit der Absorption von der Dichtigkeit — bei gleicher durchstrahlter Masse — des absorbirenden Körpers, wenn überhaupt vorhanden, jedenfalls sehr gering sein muss. Es ist deshalb der Mittelwerth von Q (= 5,39) identisch mit dem Concentrationsverhältniss. Die Abweichungen sind einfache Beobachtungsfehler.

Ueber Verschiebungen von Absorptionsstreifen, welche ein Farbstoff zeigt, wenn derselbe in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst wird, haben vielfach Kundt, Hagenbach u. A. experimentirt. Es gab zu den folgenden Versuchen der Gedanke Anlass, zu erfahren, ob nicht vielleicht neben der Verschiebung auch Aenderungen in der Gestalt oder Intensität des Absorptionsstreifens eintreten würden.

Ich untersuchte Cyanin in Alkohol[2]), Terpentinöl, Chloroform und Schwefelkohlenstoff (s. Tab. V p. 190), und ferner Anilinblau in Wasser und Alkohol (s. Tab. VI p. 191).

Um gleiche Dichtigkeit des Farbstoffs zu erzielen, fügte ich zu je 10 ccm des betreffenden Lösungsmittels immer fünf gleiche Tropfen der alkoholischen Cyaninlösung, resp. der wässerigen von Anilinblau. In Beziehung auf die Terpentinöl- und Schwefelkohlenstofflösungen verdient bemerkt zu werden, dass beide schon am Tage nach ihrer Herstellung ihre Farbe verloren hatten und durchsichtig geworden waren.

---

1) Glan, Wied. Ann. **3.** p. 54. 1878.

2) Diese Reihe ist identisch mit der Versuchsreihe II in Tab. III. Den neuen Scalentheilen wurden durch graphisches Interpoliren die entsprechenden ε gegeben.

Digitized by Google

Es ist nach diesen Zahlen die Verschiebung des Absorptionsstreifens nach Roth zu bei Cyanin mit gleichzeitiger Abnahme, bei Anilinblau jedoch mit gleichzeitiger Zunahme der Absorption verknüpft.[1])

Fehler bezüglich der Concentration können bei der Herstellung der Lösungen stattgefunden haben; es ist deshalb schwer zu entscheiden, ob nicht vielleicht hierin der Grund für obige Abweichungen zu suchen ist.

Dieses weiter und genauer zu verfolgen, bleibt künftigen Versuchen vorbehalten. Der Gegenstand dürfte noch eine genaue Berücksichtigung und Prüfung verdienen.

Cyanin.

Petroleumlicht. $\mathfrak{z} = 9{,}901$ mm. Tab. V (s. Taf. III Fig. 1 4).

Sc.	λ:	C in Alkohol $\varepsilon = \frac{b}{\lambda}$	C in Terpentinöl $\varepsilon = \frac{b}{\lambda}$	C in Chloroform $\varepsilon = \frac{b}{\lambda}$	C in Schwefelk. $\varepsilon = \frac{b}{\lambda}$
150	0,6572	0,0001	0,0010	0,0008	0,0021
152	0,6495	0,0004	0,0026	0,0021	0,0041
155	0,6379	0,0018	0,0057	0,0043	0,0124
157,5	0,6290	0,0045	0,0115	0,0086	0,0183
160	0,6201	0,0079	0,0185	0,0155	0,0222
162	0,6136	0,0152	0,0235	0,0194	0,0222
164	0,6071	0,0226	0,0258	0,0214	0,0200
166	0,6008	0,0289	0,0259	0,0216	0,0173
168	0,5949	0,0328	0,0239	0,0203	0,0145
170	0,5889	0,0337	0,0208	0,0172	0,0121
172	0,5836	0,0316	0,0176	0,0148	0,0103
175	0,5755	0,0246	0,0136	0,0110	0,0082
180	0,5630	0,0160	0,0092	0,0082	0,0055
185	0,5514	0,0115	0,0067	0,0058	0,0036
190	0,5407	0,0077	0,0048	0,0039	0,0022
	$\lambda_m =$	0,5900	0,6050	0,6035	0,6170

1) H. W. Vogel gibt für Anilinblau in Alkohol eine hiervon etwas abweichende Curve (siehe dessen Spectralanalyse p. 286).

Digitized by Google

Anilinblau.

Petroleumlicht. $\delta = 9{,}901$ mm. Tab. VI (s. Taf. III Fig. 1 5).

Sc.	λ:	A. in Wasser $\alpha' = 44°\,20'$; $\lambda_m = 0{,}592$			A. in Alkohol $\alpha' = 44°\,15'$; $\lambda_m = 0{,}599$		
		α	i_δ	$\varepsilon = \frac{b}{\lambda}$	α	i_δ	$\varepsilon = \frac{b}{\lambda}$
140	0,7009	—	—	—	46° 35′	0,849	0,0013
145	0,6782	47° 15′	0,815	0,0016	50 46	0,632	0,0037
150	0,6572	52 57	0,544	0,0049	57 —	0,399	0,0074
152	0,6495	55 35	0,449	0,0064	60 —	0,317	0,0092
155	0,6379	59 35	0,330	0,0089	64 12	0,222	0,0121
157	0,6308	62 7	0,267	0,0106	66 40	0,176	0,0140
160	0,6201	64 24	0,219	0,0122	69 —	0,140	0,0158
162	0,6136	65 15	0,203	0,0128	69 50	0,128	0,0165
164	0,6071	65 58	0,190	0,0134	70 23	0,121	0,0170
166	0,6008	66 27	0,182	0,0137	70 25	0,120	0,0171
168	0,5949	66 50	0,175	0,0140	70 10	0,123	0,0168
170	0,5889	66 50	0,175	0,0140	69 48	0,128	0,0165
172	0,5836	66 27	0,182	0,0137	69 8	0,138	0,0159
175	0,5755	65 33	0,197	0,0131	67 22	0,165	0,0145
180	0,5630	63 55	0,230	0,0118	64 13	0,222	0,0121
183	0,5560	62 10	0,266	0,0106	62 8	0,265	0,0107
185	0,5514	61 11	0,289	0,0100	60 32	0,302	0,0096
188	0,5450	59 17	0,336	0,0087	58 15	0,363	0,0081
190	0,5407	58 3	0,372	0,0079	56 47	0,407	0,0072
195	0,5307	55 25	0,454	0,0063	53 10	0,534	0,0051
200	0,5212	52 52	0,548	0,0048	50 42	0,636	0,0036
205	0,5122	50 45	0,638	0,0036	49 15	0,705	0,0028
210	0,5037	49 17	0,708	0,0028	48 5	0,765	0,0022
220	0,4881	47 44	0,789	0,0019	47 7	0,820	0,0016
230	0,4741	46 55	0,835	0,0015	46 15	0,870	0,0011

III. Untersuchung einiger dichroitischer Präparate und Krystalle.

Veranlasst durch die freundliche Empfehlung des Gegenstandes durch Herrn Prof. Dr. Ed. Ketteler habe ich mit einigen mir zugänglichen Krystallen und künstlichen Präparaten Absorptionsmessungen vorgenommen.

Ueber Absorption des Lichtes in pleochromatischen Krystallen haben vielfach Haidinger, Beer, Grailich, Bunsen[1]), O. Hagen[2]) u. A. experimentirt.[3]) Haidinger's

1) Bunsen, Pogg. Ann. **128.** p. 100. 1866.

2) O. Hagen, Pogg. Ann. **106.** p. 331. 1859.

3) Siehe auch von Lasaulx, Ueber den durch Druck an den Krystallen der natürl. Silberhaloide hervorgerufenen Dichroismus, Sitzungsber. der schles. Ges. f. vaterl. Cultur. 26. Febr. 1879.

Digitized by Google

dichroskopische Lupe gestattet den Zusammenhang der Absorption mit der Vibrationsrichtung zu erkennen. Aus den Versuchen von Beer[1]) geht hervor, dass sich das Absorptionsverhältniss beider Strahlen für verschiedene Theile des Spectrums anders gestaltet, also eine Function der Wellenlänge ist. Es ergab sich in den meisten Fällen die Thatsache, dass dem schnelleren (schwächer gebrochenen) Strahle eine geringere Absorption zukomme, als dem langsameren (stärker gebrochenen). Abweichungen hiervon hat Beer beim Idiokras (Vesuvian) nachgewiesen; für den einen Theil des Spectrums war das Absorptionsverhältniss >1, für den anderen <1. Dasselbe fand Grailich[2]) beim Apatit.

O. Hagen hat für eine Anzahl pleochroitischer Krystalle durch photometrische Messung das Absorptionsverhältniss für einige Wellenlängen bestimmt. Er vermuthet, „dass für sämmtliche Krystalle, welche als der Babinet'schen Regel: jeder Krystall absorbirt mehr den Strahl mit der kleineren Geschwindigkeit, widersprechend gefunden werden, das Absorptionsverhältniss für einen Theil der Farben >1, für den anderen <1 sei; und es sei möglich, dass die Babinet'sche Regel, unter eine präcisere Form gebracht, doch allgemein gültig sei". Um hierüber ins Klare zu kommen, stellte er sich die Aufgabe, ausser dem Verhältniss der Absorptionen, noch jede für sich allein als Function von λ zu bestimmen.

Der frühzeitige Tod Hagen's hinderte ihn, seine Versuche nach dieser Richtung hin fortzusetzen. Dieselben würden ihn sehr wahrscheinlich zur Entdeckung der anomalen Dispersion geführt haben, welche bekanntlich erst einige Jahre später durch Le Roux geschah. — Die seit jener Zeit vielfach verbesserten und neu erfundenen Photometer haben es möglich gemacht, auf dem von Hagen vorgeschriebenen Wege weiter zu arbeiten.

So lässt sich mit Leichtigkeit schon der Glan'sche Apparat zu Messungen verwenden.

---

1) Beer, Pogg. Ann. 82. p. 429. 1851.

2) Krystallogr.-opt. Untersuch. Wien u. Olmütz, p. 52. 1858.

Digitized by Google

Zu dem Ende ist das Präparat vor dem Collimatorspalt so lange zu drehen, bis seine Hauptschnitte mit denen des Kalkspaths zusammen fallen, und in dieser Stellung zu befestigen. Man hat so zwei Spectren, welche die Absorption des Lichtes in den beiden Vibrationsrichtungen darstellen. Durch Drehen des Nicols stellt man für jeden einzelnen Spectralbezirk die Gleichheit der Lichtstärke wieder her, und es bestimmt sich so das Verhältniss v der beiden übrigbleibenden Lichtmengen, die ich mit i_λ' und i_λ'' bezeichnen will.

Rückt man jetzt, ohne an der Lage der bezüglichen Hauptschnitte etwas zu ändern, die Platte so weit in die Höhe, dass sie nur die obere Hälfte des Spaltes bedeckt, so lässt sich ohne Weiteres i_λ' (die auffallende Lichtmenge $= 1$ gesetzt) bestimmen. Um i_λ'' zu finden, wäre jetzt die untere Hälfte des Collimatorspaltes mit der Platte wieder in der gleichen, oben definirten, Lage zu bedecken. Es erscheint jedoch zweckmässiger, die Platte auch im zweiten Falle vor der oberen Spalthälfte anzubringen, jetzt aber in einer um 90° gedrehten Stellung.[1])

Nach dieser Methode habe ich einige dichroitische Präparate und Krystalle untersucht. Die ersteren sind theils von Wilh. Steeg in Homburg verfertigt, theils verdankt sie das hiesige Laboratorium der Freundlichkeit des Freiherrn von Seherr-Thoss. Die Ergebnisse der Beobachtungen stelle ich im Folgenden zusammen.

1. Versuchsreihe. Ziemlich heller Kautschuk nach einer Richtung hin ausgezogen und so zwischen zwei Glasplatten eingekittet (von Freiherrn v. Seherr-Thoss).

Schon gewöhnlicher Plattenkautschuk zwischen den Fingern ausgezogen, zeigt, mit der dichroskopischen Lupe betrachtet, auffälligen Dichroismus, der zuerst von Kundt[2]) be-

1) Zu bemerken ist, dass die directe Bestimmung von v nur bei grösseren Krystallplatten oder dichroitischen Präparaten möglich ist; sind dieselben kleiner als das vor dem Collimatorspalte befindliche Plättchen, so gestattet der Apparat nur die Messung der Werthe i_λ' und i_λ''.

2) Kundt, Pogg. Ann. **151.** p. 125. 1874.

Digitized by Google

merkt und von ihm „temporärer Dichroismus“ genannt wurde, da die Erscheinung nur so lange dauert, als der an sich isotrope Körper der Zugkraft ausgesetzt ist. Derjenige Strahl, dessen Schwingungen in die Zugrichtung fallen, ist der am stärksten absorbirte.

Obige Platte zeigte, durch die dichroskopische Lupe betrachtet, zwei in Beziehung auf Helligkeit verschiedene, farblose Bilder; das hellere besass einen etwas röthlichen Anflug.

In der oben angegebenen Weise mit dem Glan'schen Photometer untersucht, ergaben sich die in Tab. VII. p. 195 stehenden Resultate. Die Platte war vor dem Spalte so befestigt, dass die Zugrichtung senkrecht stand zur Längsrichtung des Spaltes. $v = i_3''/i_3'$ ist das gefundene Verhältniss der übrig bleibenden Lichtmengen i_3' und i_3''; in den darauf folgenden Columnen stehen die beobachteten Werthe i_3' und i_3''. Vernachlässigt man den constanten Factor, welcher von der Dicke der Platte abhängt, so geben die negativen Logarithmen von i_3' und i_3'' die Absorptionscoëfficienten, und deren Differenzen den Logarithmus von v, negativ genommen. So kann der direct gefundene Werth v zwar nicht dazu dienen, aus ihm das Absorptionsverhältniss $Q = -\log i_3''/-\log i_3'$ (siehe die letzte Columne) in den beiden Schwingungsrichtungen abzuleiten; er kann aber wohl zur Verificirung der Bestimmungen $-\log i_3'$ und $-\log i_3''$ beitragen. Berechnet man in Tab. VII aus diesen zwei Werthen durch einfache Subtraction $-\log v$, so treten nicht unbeträchtliche Abweichungen von dem direct beobachteten Werthe auf, welche zum Theil in einer ungenauen Bestimmung des Nullpunktes (α') begründet sein mögen; grossentheils aber sind dieselben dem Einfluss der Lichtschwächung durch Reflexion zuzuschreiben. Bei der directen Vergleichung beider Spectren fällt dieser Umstand ausser Betracht, da die Reflexion für beide Lichtbündel als gleich betrachtet werden kann. In den beiden anderen Fällen aber ist er wohl zu berücksichtigen; die richtigen Extinctionscoëfficienten sind etwas kleiner als die experimentell gefundenen.

Digitized by Google

Kautschuk (1. Versuchsreihe).

Petroleumlicht Tab. VII.

Sc.	λ:	$r = \frac{i''_\lambda}{i'_\lambda}$	i'_λ	i''_λ	$-\log i'_\lambda$	$-\log i''_\lambda$	Q
150	0,6572	0,558	0,607	0,310	0,217	0,509	2,345
160	0,6201	0,471	0,553	0,271	0,257	0,567	2,206
170	0,5889	0,438	0,525	0,249	0,280	0,604	2,157
180	0,5630	0,422	0,484	0,214	0,315	0,670	2,128
190	0,5407	0,406	0,448	0,185	0,349	0,733	2,100
200	0,5212	0,390	0,414	0,167	0,383	0,777	2,030

In beiden Spectren (siehe die Tabelle) wächst die Absorption dem Blau zu; das Absorptionsverhältniss aber, Q. nimmt ab.

2. Versuchsreihe. Oxalsaures Chromoxydammoniak[1]) 1. in Keilform und 2. in Plattenform. (Von W. Steeg.)

Dieser Körper bot in mehrfacher Hinsicht interessante Erscheinungen.

Hielt man den Keil, der zwischen zwei Glasplättchen vermuthlich eingekittet war, vor das Auge, so sah man zwei getrennte Spectren, einen blauen und einen rothen Streifen, und zwar in umgekehrter Reihenfolge als beim gewöhnlichen Glasspectrum. Zuerst vermuthete ich, es sei dies die Erscheinung der anomalen Dispersion; es stellte sich aber bald bei Anwendung von polarisirtem Lichte heraus, das der rothe Streifen dem ordinären, der blaue dem extraordinären Spectrum angehörte.

Mit der dichroskopischen Lupe betrachtet, zeigte der Keil ein hellblaues Bild und ein zweites, in dünneren Schichten mit grau-grünlicher, in dickeren mit bräunlich-rother Färbung.

Vor den Spalt des Glan'schen Photometers gebracht, ergaben sich zwei vollkommen von einander verschiedene Absorptionsspectren. Gemeinsam ist beiden ein schmaler, aber stark ausgesprochener Absorptionsstreifen zwischen den

1) Das sehr verwandte oxalsaure Chromoxydkali ist in seinen bemerkenswerthen optischen Eigenschaften zuerst von Brewster (Pogg. Ann. **28.** p. 384. 1833) untersucht worden und heisst daher auch Brewster'sches Salz.

Digitized by Google

Fraunhofer'schen Linien *B* und *C*, zusammenfallend mit dem Theilstrich 139 der Glan'schen Scala. Es scheint dies derselbe Streifen zu sein, welchen H. W. Vogel[1]) für grüne und violette Modificationen des Chromoxyds zuerst bemerkte. Beide sind jedoch an Intensität merklich verschieden.

Dann folgt im unteren Spectrum ein schmaler, sehr schwacher Absorptionsstreifen bei 145 und ein gleicher im oberen Spectrum bei 148,5.[2])

Von hier an steigt in beiden Spectren die Absorptionscurve, erreicht ein Maximum, fällt dann wieder bis ungefähr 200, resp. 210, um endlich dem Violett zu wieder anzusteigen. Die photometrische Prüfung ergab Gleichheit der beiden Absorptionen bei 186 — 190. Von hier aus gerechnet dem Roth zu war das Absorptionsverhältniss >1, dem Blau zu dagegen kleiner. Die beigegebene Zeichnung (Taf. III. Fig. 1 6) möge ein ungefähres Bild der beobachteten Erscheinung geben. Es erklärt sich hieraus das Auftreten der beiden oben erwähnten (blauen und rothen) Streifen: im ersten Falle, bei dem am wenigsten abgelenkten Spectrum, gehen hauptsächlich blaue, im zweiten, bei dem am meisten abgelenkten Spectrum, gehen hauptsächlich rothe Strahlen durch.

3. Versuchsreihe. Indigo auf einer Glasplatte gleichmässig vertheilt und in bestimmter Richtung verrieben. (Von Freiherrn v. Seherr-Thoss.)

Die dichroskopische Lupe ergab ein dunkel- und ein hellblaues Bild, letzteres mit röthlicher Färbung. Die Zahlen in Tab. VIII haben die gleiche Bedeutung wie die in Tab. VII und sind auf dieselbe Weise gewonnen. Jedoch ist i_3'' nicht direct beobachtet, sondern aus v und i_3' berechnet. Auch hier hat die Lichtschwächung durch Reflexion störenden Einfluss. Man könnte zwar diesen Uebelstand durch Eintauchen des Präparates in ein Gefäss mit Wasser etwas vermeiden; das habe ich aber unterlassen, um die schönen Präparate nicht zu beschädigen.

1) Vogel, Spectralanalyse p. 242 u. 245.

2) Ich habe mich von dieser eigenthümlichen Erscheinung zu den verschiedensten Zeiten überzeugen können.

Digitized by Google

Indigo (3. Versuchsreihe).

Petroleumlicht. Tab. VIII.

Sc.	λ:	$v = \frac{i'''_\delta}{i''_\delta}$	i''_δ	i'''_δ berechnet	$-\log i''_\delta$	$-\log i'''_\delta$	Q
140	0,7009	—	0,3073	—	0,513	—	—
145	0,6782	0,2830	0,2500	0,0708	0,602	1,150	1,911
150	0,6572	0,1430	0,1960	0,0280	0,708	1,552	2,193
155	0,6379	0,1056	0,1608	0,0170	0,794	1,770	2,230
160	0,6201	0,0994	0,1325	0,0134	0,878	1,879	2,140
170	0,5889	0,1109	0,1254	0,0139	0,902	1,857	2,059
180	0,5630	0,1525	0,1473	0,0225	0,832	1,649	1,982
190	0,5407	0,2690	0,2077	0,0559	0,683	1,253	1,834
200	0,5212	0,4059	0,2275	0,0923	0,643	1,035	1,609
210	0,5037	0,5486	0,2486	0,1361	0,605	0,865	1,431
220	0,4881	0,5995	0,2486	0,1491	0,605	0,827	1,368

Die beiden Spectren zeigen der Tabelle zufolge einen breiten Absorptionsstreifen ungefähr bei *D*. Die Curve des Absorptionsverhältnisses Q hat ein Maximum ungefähr für $\lambda = 0{,}6300$.

Von den übrigen dichroitischen Präparaten, welche ich untersuchte, und die ebenfalls durch Freiherrn v. Seherr-Thoss dargestellt sind, zeigte namentlich eins das Phänomen des Dichroismus sehr deutlich; es war dies ein Präparat, welches durch Aufstreichen von chrysamminsaurem Kali[1]) in einer bestimmten Richtung erhalten war. Das ordinäre Bild war intensiv orangegelb, das extraordinäre schwärzlich purpurroth. Es wurde nun diese Platte so vor dem Spalte des Glan'schen Apparates angebracht, dass dessen Längsrichtung mit der Strichrichtung zusammenfiel; im oberen Gesichtsfeld war dann die ganze blaue Seite absorbirt bis etwa 156, im unteren nicht so weit, bis 158. Weitere Eigenthümlichkeiten der beiden Absorptionsspectren liessen sich mit Sicherheit nicht erkennen, weil die aufgestrichene Masse nicht vollkommen homogen vertheilt war. —

4. Versuchsreihe. a) grüner Turmalin, b) rother Turmalin; parallel der Axe geschnitten.

Da bis jetzt, meines Wissens, keine Bestimmungen über die Absorption in Turmalinkrystallen vorliegen (ausser den

1) Siehe den sehr interessanten Aufsatz von M. v. Seherr-Thoss, Wied. Ann. **6**. p. 270. 1879.

Digitized by Google

bekannten von O. Hagen[1]), so theile ich im Folgenden die vollständigen Versuchsreihen mit. Untersucht wurden zwei grüne Turmalinplatten und eine rothe (s. Tab. IX, X und XI). Von den grünen war die erstere (Dicke $\delta = 2{,}511$ mm) einer neuen Turmalinzange des Cabinets entnommen, ebenso der rothe Turmalin (ein dünnes Plättchen, auf eine Glasplatte aufgekittet; Dicke $\delta = 0{,}141$ mm); der zweite grüne Turmalin war ein ungeschliffenes Stück (mittlere Dicke $\delta = 3{,}01$ mm).

Mit der dichroskopischen Lupe untersucht, ergab sich für das II. Spectrum vollständige Dunkelheit; das erstere war grün, resp. roth gefärbt.

Zur näheren Erläuterung der Tabellen diene Folgendes:

Wie schon früher angedeutet, wurde hier die Correction der Scalentheile vorgenommen. Zu dem Ende wurde die rothe H-Linie in ihren Stellungen zwischen zwei Scalentheilen bei verschiedenen Drehungswinkeln α notirt; die hieraus construirte Curve gab zu jedem Winkel α die Verschiebung bis auf $^1/_{10}$ Scalentheil genau.

Was nun insbesondere die Resultate der Messungen angeht, so war eine genaue Bestimmung nur bei Spectrum I möglich. Bei dem zweiten musste der Ocularspalt bis zu 10 Scalentheilen verbreitert werden, wollte man überhaupt noch Licht wahrnehmen; (vgl. die Lichtmengen i_δ.[2]) Zur Controle wurde die Bestimmung von $v = i''_\delta / i'_\delta$ vorgenommen und daraus mit Hülfe von Spectrum I die Daten für Spectrum II berechnet. Durchgeht man die Tabellen im Einzelnen, so zeigt sich oft vollständige Uebereinstimmung. Die übrigen Abweichungen finden ihre Erklärung in fehlerhaften Bestim-

1) Derselbe konnte mit seinem Apparat nur das Absorptionsverhältniss Q messen. — Seine 1858 veröffentlichte Dissertation, worin wahrscheinlich die Zahlenwerthe für Turmalin angegeben sind, ist mir leider nicht zu Gesicht gekommen.

2) Man sieht zugleich, dass z. B. für die mittleren Partieen (Tab. IX) sich das Verhältniss der übrig bleibenden Lichtmengen zu 1 : 465 herausstellt, also die Benutzung des Turmalins zur Polarisation des Lichtes wohl gerechtfertigt ist.

Digitized by Google

mungen des Nullpunktes[1]) und des Winkels α'. Die Reflexion an den Flächen der Krystalle war durch Eintauchen derselben in ein planparalleles Gefäss mit Alkohol beseitigt.

Grüner Turmalin. (4. Versuchsreihe, a.)
Petroleumlicht. $\delta = 2{,}511$ mm. Tab. IXa. (s. Taf. III Fig. 1 7.)

Sc. abgelesen	Sc. in Bez. auf α corrigirt	λ	Spectrum I α	Spectrum I α'	Spectrum I i'_δ	Spectrum I $\varepsilon = \frac{b}{\lambda}$	Spectrum II $\alpha' = 44°56'$ α	Spectrum II $\alpha' = 44°56'$ i''_δ	Spectrum II $\alpha' = 44°56'$ $\varepsilon = \frac{b}{\lambda}$	Q
142,5	143,40	0,6855	86° 8′	44° 14′	0,004	0,1725	—	—	—	—
145	145,75	0,6750	82 13	44 23	0,018	0,1275	—	—	—	—
147,5	148,15	0,6650	79 14	44 38	0,035	0,1060	—	—	—	—
150	150,55	0,6551	76 10	44 53	0,060	0,0891				
155	155,40	0,6365	69 12		0,143	0,0616	88° 20′	0,00084	0,224	3,8
160	160,25	0,6193	63 28	44 53	0,247	0,0443				
165	165,20	0,6031	60 —		0,330	0,0351	88 19	0,00086	0,223	6,2
170	170,15	0,5885	58 7		0,384	0,0303				
175	175,15	0,5751	57 43	44 54	0,397	0,0293	88 19	0,00086	0,223	7,6
180	180,15	0,5627	58 15		0,380	0,0306				
185	185,15	0,5511	58 55		0,362	0,0322	88 19	0,00086	0,223	7,0
190	190,15	0,5404	59 5	44 55	0,356	0,0327				
195	195,15	0,5304	59 43		0,339	0,0343	88 19	0,00086	0,223	6,5
200	200,20	0,5208	60 29		0,319	0,0362				
205	205,20	0,5118	61 15	44 56	0,300	0,0382	—	—	—	—
210	210,25	0,5033	62 15		0,276	0,0409	—	—	—	—
215	215,25	0,4953	63 25	44 57	0,250	0,0440	—	—	—	—
220	220,25	0,4877	64 10		0,234	0,0460	—	—	—	—
230	230,30	0,4737	66 39*	44 58	0,186	0,0534	—	—	—	—
240	240,35	0,4604	68 22*		0,157	0,0587	—	—	—	—
250	250,45	0,4488	73 —*	44 59	0,093	0,0752	—	—	—	—

Tab. IXb.

Sc.	α: $\alpha' = 44°56'$	$v = \frac{i''_\delta}{i'_\delta}$	Spectrum II α	Spectrum II i''_δ	Spectrum II $\varepsilon = \frac{b}{\lambda}$	Q
150	88° 4′ *	0,0011	89° 16′	0,00016	0,277	4,4
160	87 38	0,0017	88 39	0,00056	0,237	6,7
170	87 18	0,0022	88 18	0,00088	0,223	7,6
180	87 17	0,0022	88 22	0,00081	0,226	7,1
190	87 42	0,0016	88 40	0,00054	0,238	6,8
200	88 7 *	0,0010	88 58	0,00032	0,255	6,7
210						

1) Vgl. die Anm. 1 p. 179. — Die Bestimmung der Werthe α bei Spectrum II gab ein Mittel an die Hand, diesen Nullpunkt zu controliren, indem vor und hinter 90° auf Gleichheit eingestellt wurde. Die so gefundenen Werthe schwankten zwischen + 0° 12′ und + 0° 19′, Zahlen, zwischen denen die früher gefundene genau in der Mitte steht.

Digitized by Google

Grüner Turmalin. (4. Versuchsreihe, a.)
Petroleumlicht. $\delta = 3{,}01$ mm. Tab. X_a. (s. Taf. III Fig. 1 7.)

Sc. abgelesen	Sc. in Bezug auf α corrigirt	λ:	Spectrum I $\alpha' = 44^\circ 58'$		
			α	i'_δ	$\varepsilon = \frac{b}{\lambda}$
147,5	148,25	0,6645	82° 47′	0,016	0,1098
150	150,65	0,6547	79 23	0,035	0,0886
155	155,45	0,6363	72 37	0,098	0,0615
160	160,30	0,6191	66 35	0,187	0,0443
165	165,20	0,6032	62 26	0,272	0,0343
170	170,15	0,5885	60 8	0,329	0,0294
175	175,15	0,5751	59 44	0,340	0,0285
180	180,15	0,5626	60 9	0,329	0,0294
185	185,15	0,5511	60 34	0,318	0,0303
190	190,20	0,5403	61 10	0,302	0,0316
200	200,25	0,5207	64 7	0,235	0,0383
210	210,30	0,5032	67 33	0,170	0,0468
220	220,40	0,4875	71 22	0,113	0,0575
230	230,50	0,4734	75 10	0,070	0,0703
240	240,65	0,4601	78 25*	0,042	0,0839

Tab. X_b.

Sc.	α $\alpha' = 45^\circ 2'$	$v = \frac{i''_\delta}{i'_\delta}$	Spectrum II $\alpha' = 44^\circ 2'$			Q
			α	i''_δ	$\varepsilon = \frac{b}{\lambda}$	
140—240	—	—	88° 18′	0,00088	0,1859	6,5
140—240	87° 20′	0,000 217	88° 26′	0,00074	0,1906	6,7

Rother Turmalin (4. Versuchsreihe, b.)
Petroleumlicht. $\delta = 0{,}141$ mm. Tab. XI_a. (s. Taf. III Fig. 1 8.)

Sc. abgelesen	Sc. in Bezug auf α corrigirt	λ:	Spectrum I $\alpha' = 44^\circ 47'$			Spectrum II $\alpha' = 44^\circ 47'$			Q
			α	i'_δ	$\varepsilon = \frac{b}{\lambda}$	α'	i''_δ	$\varepsilon = \frac{b}{\lambda}$	
140	140,20	0,7000	60° 39′	0,295	0,689				
145	145,15	0,6776	58 44	0,352	0,592	86° 44′	0,0031	3,256	5,4
150	150,15	0,6566	58 18	0,375	0,553				
155	155,15	0,6373	58 4	0,382	0,545	87 26	0,0020	3,514	6,4
160	160,15	0,6196	58 50	0,360	0,576				
165	165,15	0,6033	59 40	0,337	0,613	87 36	0,0017	3,589	5,6
170	170,20	0,5883	61 8	0,299	0,681				
175	175,20	0,5750	62 38	0,264	0,752	87 40	0,0016	3,621	4,8
180	180,25	0,5624	63 34	0,243	0,797				
185	185,25	0,5509	64 34	0,223	0,848	87 44	0,0015	3,654	4,3
190	190,25	0,5402	65 8	0,212	0,876	87 44	0,0015	3,654	4,0
200	200,30	0,5206	66 28	0,187	0,947				
210	210,30	0,5032	67 30	0,169	1,005	87 42	0,0016	3,639	3,8
220	220,35	0,4876	68 22*	0,155	1,053	88 —	0,0012	3,795	3,7
230	230,40	0,4736	— —	—	—				

Digitized by Google

Tab. XIb.

Sc.	α: $\alpha' = 44^\circ 47'$	$v = \frac{i''_\delta}{i'_\delta}$	Spectrum II			Q
			α	i''_δ	$\varepsilon = \frac{b}{\lambda}$	
150 } 160 }	84° 2′	0,0108	86° 20′	0,0039	3,133	5,7
160 } 170 }	84 9	0,0103	86 42	0,0034	3,205	5,2
170 } 180 }	84 5	0,0106	87 1	0,0028	3,326	4,4
180 } 190 }	83 49	0,0115	87 4	0,0027	3,334	4,0
190 } 200 }	83 54	0,0113	87 22	0,0022	3,467	3,8
200 } 210 }	83 56	0,0111	87 36	0,0018	3,573	3,7
210 } 230 }	83 59	0,0109	87 43	0,0016	3,623	3,6

Bezüglich der Absorptionsspectren haben sich als charakteristisch für die Turmalinkrystalle die beiden Absorptionsstreifen im Ultrablau und Ultraroth (beim ordinären Spectrum sowohl wie beim extraordinären) herausgestellt, welche sich bis ins sichtbare Spectrum hinein erstrecken und dort eine Art Kessel bilden. Bei dem rothen Turmalin tritt der letztere etwas zurück. Auch bei den grünen Turmalinen zeigt sich bezüglich des Streifens im Blau eine Verschiedenheit.

Für die Quotienten Q ergibt sich beim grünen Turmalin ein Maximum 7,6 (resp. 6,7). Beim rothen hingegen scheint erst an der rothen Grenze des Spectrums ein Maximum erreicht zu sein. — Ob das von Hagen vermuthete Gesetz, „dass das Absorptionsverhältniss Q symmetrisch sei in Beziehung auf $\lambda_{max.}$“, hier seine Bestätigung findet, lässt sich mit Sicherheit nicht entscheiden. Dazu müssten noch die Daten von Spectrum II genauer bestimmt werden an dünner geschliffenen Krystallplatten.

5. Versuchsreihe. Titanit, parallel der Axe gegeschnitten, Dicke $\delta = 4{,}233$ mm (s. Tab. XII).

Die dichroskopische Lupe ergab für das zweite Spectrum ein rothbraunes Bild, während das erste wasserhell war, mit einem Stich ins Grünliche.

Digitized by Google

Titanit. (5. Versuchsreihe.)

Petroleumlicht. $\delta = 4{,}233$ mm. Tab. XII a. (s. Taf. III Fig. 19).

Sc.	λ:	Spectrum I $\alpha' = 44^\circ 4'$			Spectrum II $\alpha = 44^\circ 4'$			Q
		α	i'_δ	$\varepsilon = \frac{b}{\lambda}$	α	i''_δ	$\varepsilon = \frac{b}{\lambda}$	
147,5	0,6677	53° 16′	0,522	0,0122	—	—	—	—
150	0,6572	54 16	0,485	0,0136	59° —′*	0,340	0,0203	1,49
155	0,6379	55 25	0,445	0,0152	—	—	—	—
160	0,6201	56 18	0,417	0,0165	62 48	0,248	0,0263	1,59
170	0,5890	55 56	0,428	0,0159	67 32	0,160	0,0344	2,16
180	0,5630	55 24	0,446	0,0152	70 52	0,113	0,0410	2,69
190	0,5407	55 20	0,448	0,0151	74 8	0,0757	0,0485	3,21
200	0,5212	54 12	0,487	0,0135	76 2*	0,0580	0,0535	3,96
210	0,5037	54 22	0,481	0,0137	76 54*	0,0507	0,0560	4,08
220	0,4881	55 34	0,440	0,0154	78 57*	0,0357	0,0626	4,06
230 | 240	0,4741	57 12	0,309	0,0177	—	—	—	—

Tab. XII b.

Sc.	α $\alpha' = 44^\circ 4'$	$r = \frac{i''_\delta}{i'_\delta}$	Spectrum II α	i''_δ	$\varepsilon = \frac{b}{\lambda}$	Q
150	47° 40′	0,778	57° 36′	0,377	0,0184	1,35
160	50 33	0,634	62 1	0,265	0,0250	1,51
170	46 17	0,414	66 32	0,176	0,0326	2,05
180	62 20	0,258	70 41	0,115	0,0406	2,67
190	66 19	0,180	73 39	0,0807	0,0473	3,13
200	68 18	0,148	74 29	0,0722	0,0494	3,66
210	69 53	0,126	75 45	0,0605	0,0528	3,86
220	72 4	0,098	77 54	0,0432	0,0591	3,90

Die Tabelle bedarf keiner weiteren Erläuterung. In Spectrum I steigt die Absorption, von Roth aus gerechnet, fällt dann wieder langsam, um sich endlich dem Blau zu wieder zu heben. Das zweite Spectrum zeigt ein continuirliches Steigen der Absorption dem Blau zu. Das Absorptionsverhältniss Q erreicht erst im Blau ein Maximum.[1]) —

Von den übrigen Krystallen, von denen die meisten wenig zu Messungen geeignet waren, untersuchte ich noch einen optisch zweiaxigen Krystall, Epidot. Dabei wandte ich auf Vorschlag von Hrn. Ketteler versuchsweise ein Verfahren an, welches auf der Verbindung eines Kalkspaths mit dem Vierordt'schen Doppelspalt beruht:

1) Möglicherweise hat eine ungenaue Bestimmung von α' die Daten etwas gegen einander verschoben.

Digitized by Google

Das Licht geht zunächst durch einen horizontalen Spalt, dessen Breite mittelst einer Mikrometerschraube variirt werden kann, durchläuft dann ein Kalkspathrhomboeder[1]) von ziemlicher Dicke und wird mittelst einer Linse von grosser Brennweite auf einen Schirm geworfen; auf demselben entstehen somit zwei vertical übereinanderliegende Bilder des Horizontalspaltes. Infolge der ungleich starken Dispersion des Kalkspaths für beide Strahlen ist — ebenso wie beim Glan'schen Apparate — eine scharfe Berührung für alle Farben zugleich nicht möglich, kann aber leicht durch Verschmälerung, resp. Verbeiterung des ersteren Horizontalspaltes für jede beliebige Farbe erzielt werden. Ist dies erreicht, so wird jetzt an Stelle des Schirmes der Vierordt'sche Doppelspalt gebracht. Bei richtiger Stellung muss die Trennungslinie der beiden Spalthälften genau mit derjenigen obiger Spaltbilder zusammenfallen. Die obere Spalthälfte ist somit von ordinärem, die untere dagegen von extraordinärem Lichte beleuchtet.

Nach diesen Vorbereitungen schiebt man den zu untersuchenden Krystall zwischen Doppelspalt und Kalkspath so ein, dass seine Hauptschnitte mit denen des Kalkspaths zusammenfallen; es gelangen dann die vom Krystall in den beiden Schwingungsrichtungen nicht absorbirten Lichtmengen zur Vergleichung und können in der von Vierordt angegebenen Weise gemessen werden. Zunächst erhält man bei vollständiger Bedeckung des Doppelspaltes direct $v = i''_3/i'_3$, i''_3 und i'_3 durch Bedeckung der Spalthälften. Mit Bezugnahme auf die Bestimmung von i''_3 resp. i'_3 ist zu bemerken, dass der Kalkspath sehr vortheilhaft durch ein Nicol ersetzt werden kann.

Die Schwierigkeiten der Ausführung solcher Messungen sind nicht grösser als bei Absorptionsbestimmungen von Flüssigkeiten mit dem Vierordt'schen Apparate. Die Schwächung, welche der Lichtstrahl an den Flächen des Krystalls durch Reflexion erleidet, wird auf eine schon früher erwähnte Weise beseitigt: man steckt den Krystall

1) Die Absorption der beiden Lichtbündel im Kalkspath ist nach den Beobachtungen von Wild als gleich zu betrachten. — Die Methode eignet sich auch für eine objective Darstellung des Dichroismus.

Digitized by Google

in ein planparalleles Gefäss, in welchem sich eine farblose Flüssigkeit von möglichst gleichem Brechungsexponenten befindet. Eine alle Farben gleichmässig schwächende Flüssigkeit, z. B. gewöhnliche schwarze Tinte, lässt sich sehr gut zur Lichtschwächung der freien Eintrittsspalte verwenden und ersetzt so die von Vierordt empfohlenen Rauchgläser. Die Absorptionskraft der Flüssigkeit für die Dicke der angewandten Krystallplatte muss natürlich vorher für alle Spectralfarben genau bestimmt werden.

6. Versuchsreihe. Epidot, ungefähr 2 mm dick; parallel der Mittellinie geschnitten.

Die Platte war in ein planparalleles Gefäss mit Alkohol gesteckt. Sonstige Vorsichtsmaassregeln, Rauchgläser etc., habe ich nicht angewandt. Die ursprüngliche Breite des Vierordt'schen Doppelspaltes war = 100 Trommeltheile. Zur Berechnung der Extinctionscoëfficienten $-\log i''_\delta$ sind die aus v und i'_δ berechneten Werthe i''_δ zu Grunde gelegt. Die Resultate der Beobachtungen stehen in Tab. XIII; in der letzten Columne sind die Quotienten Q der Extinctionscoëfficienten angegeben; doch kommt denselben kein grosser Genauigkeitsgrad zu.

Kalklicht. Epidot. (6. Versuchsreihe). Tab. XIII.

Sc.	λ:	$v = \frac{i''_\delta}{i'_\delta}$	i'_δ	i''_δ beobachtet	i''_δ berechnet	$-\log i'_\delta$	$-\log i''_\delta$	Q
0	0,7155	0,453	0,656	—	0,297	0,183	0,527	2,87
5	0,6990	0,375	0,597	0,200	0,224	0,224	0,650	2,90
10	0,6830	0,291	0,535	0,160	0,156	0,272	0,808	2,97
15	0,6680	0,222	0,463	—	0,103	0,334	0,988	2,95
20	0,6555	0,195	0,404	0,110	0,0788	0,394	1,104	2,80
25	0,6442	0,180	0,365	—	0,0657	0,438	1,182	2,70
30	0,6319	0,166	0,340	0,110	0,0564	0,469	1,248	2,67
40	0,6094	0,158	0,313		0,0494	0,505	1,306	2,59
50	0,5889	0,158	0,300	0,105	0,0474	0,523	1,324	2,53
60	0,5710	0,180	0,276	0,110	0,0497	0,559	1,304	2,33
70	0,5550	0,215	0,248	0,121	0,0533	0,605	1,273	2,10
80	0,5420	0,241	0,235	0,120	0,0566	0,629	1,247	1,98
90	0,5298	0,243	0,224	0,117	0,0544	0,650	1,264	1,95
95	0,5235	0,224	0,218	—	0,0488	0,662	1,311	1,98
100	0,5180	0,191	0,206	0,100	0,0393	0,686	1,405	2,05
110	0,5080	0,167	0,175	0,090	0,0292	0,758	1,534	2,03
120	0,4983	0,164	0,155	—	0,0254	0,810	1,595	1,97
130	0,4895	—	0,130	—	—	0,886	—	—
140	0,4807	—	0,119	—	—	0,924	—	—

Digitized by Google

Die beiden Absorptionsspectren zeigen eine Zunahme der Absorption dem Blau zu, Q dagegen zwei Maxima und dazwischen ein Minimum.

Mit Hülfe eines Epidotprismas (brechender Winkel ungefähr $= 21^\circ\ 20'$), dessen eine Fläche der Mittellinie der optischen Axen parallel war, habe ich die Brechungsindices einiger Strahlen für Spectrum I und II bestimmt. Letzteres war um ungefähr 40′ stärker abgelenkt; nur mit Mühe konnten einzelne Messungen gemacht werden, da einerseits die Absorption zu stark war, und andererseits sehr viele falsche innere Reflexionen auftraten. Gefunden wurden folgende Zahlen (die Salze wurden in der Flamme eines Bunsen'schen Gasbrenners verbrannt):

Epidot. Tab. XIV.

Spectrallinien	λ:	Brechungsindices	
		Spectrum I	Spectrum II
Li α	0,6705	1,7270	1,7573
H α	0,6562	1,7277	—
Na	0,5889	1,7328	1,7640
Tl	0,5350	1,7382	—
H β	0,4861	1,7698*	—

Die Babinet'sche Regel findet sich also auch hier im Grossen und Ganzen bestätigt; das am stärksten abgelenkte Spectrum ist zugleich am stärksten absorbirt. Weitere Eigenthümlichkeiten bezüglich der Dispersionscurven lassen sich aus diesen Zahlen nicht ableiten.

Bei passender Gelegenheit gedenke ich diese Arbeit fortzusetzen. Dabei wird eine allseitige Bestimmung der optischen Constanten der Krystalle und insbesondere die genaue Messung der Extinctions- und Refractionscoëfficienten in den Vordergrund treten. Zu den Refractionsbeobachtungen wird wohl am besten der von Ketteler vorgeschlagene „Fixator" geeignet sein. Derselbe hat sich bereits bei farbigen Flüssigkeiten[1]) als sehr brauchbar erwiesen.

1) Ketteler, Wied. Ann. **12.** p. 488. 1881.

Digitized by Google

IV. Prüfung der Ketteler'schen Formeln.

Nach der Ketteler'schen Theorie[1]) bestehen zwischen dem Refractionscoëfficienten a, dem Extinctionscoëfficienten b und der Wellenlänge λ folgende Relationen:

$$\text{(I)}\quad \frac{2ab}{\lambda} = \Sigma \frac{D\lambda_m^2 \cdot g}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2\lambda^2}, \quad a^2 - b^2 - 1 = \Sigma \frac{D\lambda_m^2 (\lambda^2 - \lambda_m^2)}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2\lambda^2}.$$

Hierin bedeutet D die Dispersionsconstante und drückt das Mass für die Wechselwirkung zwischen Aether- und Körpertheilchen aus; ferner ist g die Reibungsconstante der Körpermaterie, nach deren Beschaffenheit wir es mit durchsichtigen, resp. undurchsichtigen Medien zu thun haben. λ_m ist die charakteristische Wellenlänge des betreffenden Absorptionsstreifens. Die Summenzeichen beziehen sich auf die Anzahl der vorhandenen Absorptionen.

Durch Einführung eines symbolisch complexen Brechungsverhältnisses $n = a + b\sqrt{-1}$ erhält man für die brechende Kraft:

$$\text{(II)}\quad n^2 - 1 = \Sigma \frac{D \cdot \lambda_m^2}{(\lambda^2 - \lambda_m^2) - \sqrt{-1} \cdot g \cdot \lambda}.^{2})$$

Sämmtliche Formeln umfassen sowohl normale wie anomale Dispersion und gestatten ihre Anwendung auch auf die Hauptschnitte von Krystallen, sofern nur D für sie verschieden genommen wird. Man erhält infolge dessen allgemein zwei gebrochene, absorbirte Strahlen mit je einem verschiedenen Refractions- und je einem verschiedenen Extinctionsindex.

Denkt man sich in (I) b und a einzeln als Functionen von λ entwickelt: $b = f(\lambda)$ und $a = F(\lambda)$, so stellt jede dieser Gleichungen eine Curve dar; die erstere heisse die Absorptions-, die letztere die Refractionscurve.

Jetzt denke man sich der Einfachheit halber zunächst

---

1) Ketteler, Verhandl. des nat. hist. Vereins f. Rheinland u. Westfalen, 36. Jahrg. IV. Folge. **6.** p. 14. 1879; Wied. Ann. **7.** p. 117 u. 658. 1879.

2) Dieser Ausdruck ist bereits bei versuchsweiser Beschränkung auf ein, zwei und drei Glieder an der von Mascart gegebenen Kalkspathreihe geprüft worden (Wied. Ann. **12.** p. 367. 1881).

Digitized by Google

ein Mittel mit nur einem Absorptiosstreifen, so dass die Summenzeichen in Wegfall kommen.

Die dann durch die Gleichung (I) dargestellte Curve zeigt ein Maximum für die Beziehung:

$$\lambda_\mu^2 = \lambda_m^2 - \frac{1}{2} g^2. \tag{1}$$

Würde man die Quadrate der Wellenlängen als Abscissen behandeln, so wäre die so gezeichnete Absorptionscurve symmetrisch in Beziehung auf λ_μ^2.

Was den Verlauf der zweiten Curve angeht, so gibt die Differentiation ein Maximum und ein Minimum von a^2—b^2 für:

$$\lambda_g^2 - \lambda_m^2 = \pm g \lambda_m.^1) \tag{2}$$

Eine experimentelle Prüfung der Formeln (I) verlangt ausser der Kenntniss der Extinctionscoëfficienten (b) die genaue Bestimmung der Brechungsindices (a), sowie der Wellenlänge λ_m.[2])

Beschränkt man sich jedoch — wie es hier meine Absicht ist — auf Messung der Absorptionscurve und will nachher mittelst der gefundenen Constanten die Refractionscurve berechnen, so ist man selbstverständlich zur Aufstellung von Näherungsformeln gedrängt.

Zuerst führe ich statt des (Cauchy-Ketteler'schen) Coëfficienten $(2\pi b/\lambda)_3$ den (Bunsen-Wernike'schen) Coëfficienten $2\pi\varepsilon_3$ ein, setze also $b/\lambda = \varepsilon$; ferner sei abkürzungsweise $(\lambda^2 - \lambda_m^2) = \mathfrak{L}$ und $D.\lambda_m^2 = \mathfrak{D}$ gesetzt.

Für gelöste Farbstoffe mit einem Absorptionsstreifen wird es genügen, das Summenzeichen auf m Glieder auszudehnen, von denen sich die $m-1$ ersten auf das Lösungsmittel, das m. auf den gelösten Farbstoff beziehen sollen.

Bei Beschränkung auf geringe Concentrationen wird es erlaubt sein, in (I) links die kleinen Aenderungen des a von Farbe zu Farbe zu vernachlässigen; versteht man unter n_0' den mittleren Index des Lösungsmittels (z. B. für λ_m), so schreibt sich, sofern man sich noch c angenähert als eine Constante

1) Hat nur praktischen Werth für sehr kleine b, für welche b^2 vernachlässigt werden darf.

2) Ketteler, Wied. Ann. **12.** p. 481. 1881.

Digitized by Google

denkt, welche insbesondere die Absorption des Lösungsmittel bestimmen soll:

$$(I_a) \quad 2n_0' \varepsilon = c + \frac{\mathfrak{D} g}{\mathfrak{L}^2 + g^2\lambda^2}, \qquad a^2 = n_0^2 + \alpha + \frac{\mathfrak{D} \cdot \mathfrak{L}}{\mathfrak{L}^2 + g^2\lambda^2}.$$

In der zweiten Gleichung ist b^2 vernachlässigt worden; für den durch den Farbstoff modificirten Index n des Lösungsmittels ist der unmodificirte n_0 gesetzt, vermehrt um eine kleine Constante α.

Mittelst der aus drei Beobachtungspaaren berechneten Constanten g^2, $\mathfrak{D}$ und c lässt sich dann, vorausgesetzt dass λ_m bekannt ist, der beobachteten Absorptionscurve ε eine berechnete gegenüberstellen.

Die zweite Gleichung von (I_a) bietet die Möglichkeit, sofern man n_0 kennt und α vernachlässigt, auch die zugehörige Refractionscurve näherungsweise zu bestimmen.

Stimmen insbesondere beobachtete und berechnete Absorptionscurven gut überein, so mag man sich mit (I_a) begnügen. Ist dies aber nicht der Fall, so setze man die mittelst der zweiten Gleichung gefundenen Werthe a (statt des Mittelwerthes n_0') in die erstere ein. Eine nochmalige Berechnung der drei obigen Constanten wird dann zu neuen Absorptions- und Refractionscurven führen, und man darf nun schon von vornherein eine grössere Uebereinstimmung erwarten.

Ich werde mich im Folgenden auf eine Prüfung dieser Formeln an den im zweiten Theile dargelegten Beobachtungen einlassen.

Die symmetrische Form obiger Formel lässt zu einem Vergleich zwischen Beobachtung und Theorie nur Körper mit möglichst symmetrischen Absorptionsstreifen zu. Die angestellten Rechnungen beziehen sich demgemäss blos auf Cyanin und Anilinblau.

Was nun insbesondere Tab. II. p. 185 angeht, so ergab in den meisten Fällen eine Berechnung der dort verzeichneten Curven ε einen negativen Werth für die Reibungsconstante g^2. Die einfache Betrachtung des Ausdrucks (I) zeigt aber, dass g^2 stets eine positive Grösse sein muss. Augenscheinlich ist der Einfluss von g^2 in der Mitte der Ab-

Digitized by Google

sorptionsstreifens am grössten; es sind daher zur genauen Bestimmung dieser Constante die mittleren ε unbedingt erforderlich. Da diese in Tab. II fehlen, so bleiben uns von den Cyaninreihen nur die der Tab. III übrig; und auf diese, speciell auf die erstere Versuchsreihe, beziehen sich die folgenden Rechnungen.

Für λ_m wurde der Werth $\lambda_m = 0{,}590$ genommen und $n_0' = 1{,}36$ gesetzt. Eine mehrmalige Durchführung der Rechnung nach Formel (I_a) ergab eine sehr schlechte Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung. Die Constante c erhielt stets negative Werthe, sodass die berechnete Absorptionscurve zu beiden Seiten der Mitte noch unter den Werth Null herabstieg, um sich einer Geraden, welche um c tiefer liegt als die Abscissenaxe, asymptotisch zu nähern.

Theoretisch ist das Negativwerden von c keiner Deutung fähig. Eine experimentelle Bestimmung haben bereits Wild und Glan versucht. Letzterer fand den Schwächungscoëfficienten[1]) des Alkohols für eine Schicht von 1 cm zu 0,9915. Eine kleine Umrechnung ergibt hieraus den Werth: $\varepsilon_0 = \frac{1}{2}c/n_0' = 0{,}000\,006\,8$, eine so verschwindend kleine Zahl, dass es im Folgenden gestattet sein möge, die Absorption des reinen Lösungsmittels zu vernachlässigen.

Die angenäherte Constante c lässt sich allgemein auch auf folgende Weise deuten, wenn wir nämlich ultrarothe und ultraviolette Absorptionen zulassen.

Man nehme demzufolge für Absorptionen im Ultraviolett $\lambda_m = \lambda_1$ sehr klein gegen λ, für solche im Ultraroth $\lambda_m = \lambda_2$ sehr gross gegen λ. Unter dieser Annahme schreibt sich:

$$(I)\quad \begin{cases} \dfrac{2ab}{\lambda} = \left[\Sigma \dfrac{\mathfrak{D}_1 g_1}{\lambda^4 + g_1^2\lambda^2} + \Sigma \dfrac{\mathfrak{D}_2 g_2}{\lambda_2^4 + g_2^2\lambda^2}\right] + \dfrac{\mathfrak{D} \cdot g}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2\lambda^2}, \\ a^2 - b^2 - 1 = \left[\Sigma \dfrac{\mathfrak{D}_1}{\lambda^2 + g_1^2} + \Sigma \dfrac{-\mathfrak{D}_2 \lambda_2^2}{\lambda_2^4 + g_2^2\lambda^2}\right] + \dfrac{\mathfrak{D} \cdot (\lambda^2 - \lambda_m^2)}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2\lambda^2}. \end{cases}$$

Es sei nun in Beziehung auf Absorptionen im Violett $g_1'^2$ klein gegen λ^2, dann schreiben sich die bezüglichen Summan-

1) Dessen Definition siehe Pogg. Ann. **99.** p. 271. 1856.

Digitized by Google

den unter Vernachlässigung der Quotienten zweiter Ordnung:

$$\frac{\alpha}{\lambda^4} - \frac{\beta}{\lambda^6} \quad \text{und} \quad \frac{m}{\lambda^2};$$

sei ferner $g_1''^2$ gross gegen λ^2, dann sind die Summanden:

$$\frac{\gamma}{\lambda^2} - \delta \quad \text{und} \quad n.$$

Es sei ebenso für Absorptionen im Ultraroth $g_2'^2$ klein gegen $\lambda_2'^4$, so resultirt:

$$\varepsilon - \zeta\lambda^2 \quad \text{und} \quad -o + p\lambda^2;$$

endlich sei $g_2''^2$ gross gegen $\lambda_2''^4$, so wird:

$$\frac{\eta}{\lambda^2} - \frac{\vartheta}{\lambda^4} \quad \text{und} \quad \frac{-q}{\lambda^2} + \frac{r}{\lambda^4}.$$

Folglich hat man, wenn man zusammenfasst:

$$(\mathrm{I_b}) \begin{cases} \dfrac{2ab}{\lambda} = K\lambda^2 + A + \dfrac{B}{\lambda^2} + \dfrac{C}{\lambda^4} + \dfrac{D}{\lambda^6} + \dfrac{\mathfrak{D}.g}{\mathfrak{Q}^2 + g^2\lambda^2}, \\ a^2 - b^2 - 1 = K^1\lambda^2 + A^1 + \dfrac{B^1}{\lambda^2} + \dfrac{C^1}{\lambda^4} + \dfrac{\mathfrak{D}.\mathfrak{Q}}{\mathfrak{Q}^2 + g^2\lambda^2}. \end{cases}$$

Was zunächst den letzteren Ausdruck angeht, so stellt derselbe, bei Vernachlässigung des letzten Gliedes, die Dispersion der sogen. transparenten Mittel dar.[1])

Bezüglich des ersteren Ausdruckes glaube ich das sanfte Abfallen der Absorption von Cyanin dem Violett (nicht dem Einfluss eines Streifens in jener Spectralregion) zuschreiben zu müssen, denn ich habe selbst bei den stärksten Concentrationen ein Wiederansteigen der Absorptionscurve nicht beobachten können; alle nähern sich der Abscissenaxe asymptotisch.[2])

Es kann demnach von Zusatzgliedern der Gleichung ($\mathrm{I_b}$) für die Absorptionscurve keine Rede sein. Ich habe nun trotzdem versucht, unter Hinzunahme einzelner Glieder für Cyanin eine grössere Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie zu erzielen; ich gebe im Folgenden eine

1) Siehe die ausführlichen Rechnungen von Ketteler, Pogg. Ann. **140.** p. 1 u. 177. 1870.

2) Bei Anilinblau (vgl. obige Tab.) ist dies nicht der Fall dem blauen Ende des Spectrums zu.

Digitized by Google

kurze Uebersicht dieser Bemühungen, ohne die ausführlichen Rechnungen tabellarisch anzuführen:

Zunächst habe ich die beiden Glieder A und C/λ^4 dem Absorptionsgliede $\mathfrak{D}g/(\mathfrak{L}^2 + g^2\lambda^2) = \mathfrak{D}g/N$ hinzugefügt. Dabei war wieder $\lambda_m = 0{,}590$. Die Rechnung bezieht sich auf die erste Versuchsreihe der Tab. III. Die aus den vier Constanten g^2, $\mathfrak{D}$, C und A berechnete Absorptionscurve zeigte zwar den Einfluss des Gliedes D/λ^4, und zwar in der Weise, dass sie sich dem Violett zu in die Höhe hob; die Curve ging aber dem Roth zu noch unter die Abscissenaxe. Hier erhielt die Constante A, ebenso wie früher c (p. 209), einen negativen Werth. Auch im einzelnen herrschte eine schlechte Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung.

Die unter Hinzunahme der Glieder C/λ^4 und D/λ^6 zu $\mathfrak{D}g/N$ berechnete Curve zeigt einen ähnlichen Verlauf; hier ergab sich die Constante D als negativ.

Die verhältnissmässig beste Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ergab die dreiconstantige Formel, wo C/λ^4 das einzige Zusatzglied bildete. Die durch diese Formel dargestellte Absorptionscurve kommt in der Natur sehr häufig vor: C/λ^4 repräsentirt eine einseitige Absorption dem Violett zu; mit dieser verbindet sich dann ein durch den Ausdruck $\mathfrak{D}g/N$ bestimmter Absorptionsstreifen.

Eine Erklärung der Unsymmetrie des Absorptionsstreifens von Cyanin kann nur in der von Ketteler[1]) ausgesprochenen und vielfach vertretenen Anschauung liegen, dass man es nämlich mit unendlich vielen, continuirlich einander folgenden Gliedern zu thun habe. Für eine solche Auffassung spricht die bekannte Erscheinung, welche übermangansaures Kali bietet, und ferner die von Kundt[2]) an der Untersalpetersäure gemachte Beobachtung, dass die dem Spectrum des Dampfes entsprechenden Absorptionslinien oder Liniengruppen in dem Absorptionsspectrum des Körpers in flüssigem Zustande als schwarze Banden sich wiederfinden.[3])

1) Ketteler, Pogg. Ann. **160.** p. 478. 1877.

2) Kundt, Pogg. Ann. **141.** p. 157. 1870.

3) Vgl. auch den Aufsatz von E. Wiedemann, Wied. Ann. **5.** p. 500. 1879.

Digitized by Google

Der analytische Ausdruck hierfür würde der sein, dass an Stelle der Summenzeichen in obigen Formeln Integralzeichen treten.

Wie man aber auch über die Constitution des Absorptionsstreifens (ob einfach, ob zusammengesetzt) urtheilen möge, so kann man doch unsere Aufgabe dahin präcisiren: es soll die Absorptionscurve möglichst genau durch die für einfache Streifen geltende Formel dargestellt werden.

Wir wenden uns deshalb zur Betrachtung der einfachen zweiconstantigen Formel:

$$\text{(III)} \qquad 2n_0' \varepsilon = \frac{\mathfrak{D} \cdot g}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2}.$$

λ_m wurde wieder $= 0{,}590$ gesetzt. Je nachdem man zur Berechnung den Constanten g^2 und $\mathfrak{D}g$ von dem einem oder anderen Beobachtungspaare Gebrauch macht (Sc. 169 und 181,5; 162 und 169), erhält man verschiedene Curven (siehe Tab. XV. p. 213, Col. I und II). In den mit Δ überschriebenen Columnen stehen die Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung in Einheiten der letzten Ziffer von ε.

Abgesehen von den auftretenden grossen Differenzen Δ zeigen die Constanten g^2 eine ziemliche Verschiedenheit (3:2); auf der rothen Seite des Absorptionsstreifens ergibt sich wegen der Unsymmetrie desselben ein kleineres g^2 als auf der blauen.

Zur genauen Bestimmung von g^2 empfiehlt es sich, zwei Beobachtungspaare links von λ_m herauszuwählen, die Rechnung mit zwei rechts liegenden zu wiederholen und dann aus beiden gefundenen Werthen für g^2 das Mittel zu nehmen. Man erhält schliesslich für $\mathfrak{D}g$ vier Werthe und nimmt hieraus wieder das Mittel.

Die Ergebnisse dieses auf Tab. III Versuchsreihe I angewandten Verfahrens stehen in der mit III überschriebenen Columne der Tab. XV. λ_m hatte denselben Werth wie oben; die mit einem Sternchen versehenen Beobachtungen haben zur Constantenbestimmung gedient. Die Uebereinstimmung ist bedeutend besser, als in den beiden vorhergehenden Columnen; eine vollständige wird überhaupt infolge der Unsymmetrie des Absorptionsstreifens nicht erzielt werden können.

Digitized by Google

Cyanin in Alkohol.
(Tab. III. Versuchsreihe I.) Tab. XV.

Sc.	λ:	$\varepsilon = \frac{b}{\lambda}$ beobachtet	I $\varepsilon = \frac{b}{\lambda}$ berechnet	I Δ	II $\varepsilon = \frac{b}{\lambda}$ berechnet	II Δ	III $\varepsilon = \frac{b}{\lambda}$ berechnet	III Δ
152	0,6495	0,0004	0,0031	−27	0,0021	−17	0,0025	−21
157	0,6308	0,0018	0,0056	−38	0,0040	−22	0,0046	−28
159,5	0,6219	0,0044	0,0076	−32	0,0056	−12	0,0064	−20
162	0,6136	0,0085	0,0107	−22	0,0085*	0	0,0095*	−10
164	0,6071	0,0127	0,0135	− 8	0,0114	+13	0,0125	+ 2
167	0,5979	0,0185	0,0178	+ 7	0,0169	+16	0,0180*	+ 5
169	0,5920	0,0199	0,0199*	0	0,0199*	0	0,0207	− 8
172	0,5836	0,0188	0,0192	− 4	0,0185	+ 3	0,0186*	+ 2
173,5	0,5795	0,0166	0,0172	− 6	0,0153	+13	0,0169	− 3
176,5	0,5717	0,0128	0,0140	−12	0,0111	+17	0,0129	− 1
179	0,5655	0,0100	0,0113	−13	0,0087	+13	0,0099	+ 1
181,5	0,5595	0,0086	0,0086*	0	0,0067	+19	0,0077*	+ 9
186,5	0,5482	0,0062	0,0063	− 1	0,0043	+19	0,0051	+11
191,5	0,5377	0,0045	0,0044	+ 1	0,0027	+18	0,0034	+11
196	0,5288	0,0029	0,0035	− 6	0,0021	+ 8	0,0027	+ 2
201	0,5194	0,0020	0,0029	− 9	0,0017	+ 3	0,0022	− 2
210	0,5037	0,0009	0,0020	−11	0,0012	− 3	0,0015	− 6
			$g^2 = 0{,}00285$		$= 0{,}00175$		$= 0{,}00203$	
			$\mathfrak{D} \cdot g = 0{,}05371$		$= 0{,}0331$		$= 0{,}03991$	

Da λ_m (die charakteristische Wellenlänge) nicht direct aus der Beobachtung bestimmt werden kann, $2ab/\lambda$ (resp. $2\mathfrak{n}_0'\varepsilon$) aber sein Maximum für $\lambda_\mu^2 = \lambda_m^2 - \frac{1}{4}g^2$ hat und in Beziehung auf dieses λ_μ^2 symmetrisch ist, so führe ich statt λ_m diese theoretische Symmetrieabscisse λ_μ ein und erhalte somit einfacher:

(IV) $$2\mathfrak{n}_0' \cdot \varepsilon = \frac{\mathfrak{D} \cdot g}{(\lambda^2 - \lambda_\mu^2)^2 + \beta'};$$

β' und g^2 sind durch die Gleichung:

(3) $$g^2 = \frac{\beta'}{\lambda_\mu^2\left(1 - \frac{g^2}{4\lambda_\mu^2}\right)} = \frac{\beta'}{\lambda_\mu^2}$$ verknüpft.

Gleichung (IV) wurde der Bequemlichkeit wegen den folgenden Rechnungen zu Grunde gelegt.

Aenderung der Constanten g^2 und $\mathfrak{D}$ $(= D\lambda_m^2)$ mit der Concentration. In der folgenden Tab. XVI p. 214

Digitized by Google

stelle ich die Extinctionscoëfficienten und die Constanten für beide Versuchsreihen der Tab. III einander gegenüber. Bei dem vorliegenden geringen Werthe von g^2 konnte der Unterschied von λ_μ^2 und λ_m^2 vernachlässigt werden. β' wurde aus zwei Beobachtungspaaren rechts und dann aus zweien links bestimmt, und schliesslich aus beiden erhaltenen Werthen β' das Mittel genommen.

Cyanin in Alkohol.

(Tab. III.) Tab. XVI.

Sc.	λ:	I. Versuchsreihe			II. Versuchsreihe		
		$\varepsilon = \frac{b}{\lambda}$ beobachtet	$\varepsilon = \frac{b}{\lambda}$ berechnet	Δ	$\varepsilon = \frac{b}{\lambda}$ beobachtet	$\varepsilon = \frac{b}{\lambda}$ berechnet	Δ
152	0,6495	0,0004	0,0026	−22	0,0007	0,0043	−36
157	0,6308	0,0018	0,0048	−30	0,0032	0,0082	−50
159,5	0,6219	0,0044	0,0067	−23	0,0075	0,0115	−40
162	0,6136	0,0085*	0,0100	−15	0,0152*	0,0171	−19
164	0,6071	0,0127	0,0130	− 3	0,0226	0,0223	+ 3
167	0,5979	0,0185*	0,0183	+ 2	0,0312*	0,0311	+ 1
169	0,5920	0,0199	0,0206	− 7	0,0343	0,0350	− 7
172	0,5836	0,0188*	0,0190	− 2	0,0320*	0,0323	− 3
173,5	0,5795	0,0166	0,0162	+ 4	0,0277	0,0278	− 1
176,5	0,5717	0,0128	0,0124	+ 4	0,0216	0,0212	+ 4
179	0,5655	0,0100	0,0095	+ 5	0,0172	0,0163	+ 9
181,5	0,5595	0,0086*	0,0075	+11	0,0144*	0,0122	+22
186,5	0,5482	0,0062	0,0050	+12	0,0104	0,0085	+19
191,5	0,5377	0,0045	0,0034	+11	0,0068	0,0058	+10
196	0,5288	0,0029	0,0027	+ 2	0,0040	0,0046	− 6
201	0,5194	0,0020	0,0022	− 2	0,0027	0,0037	−10
210	0,5037	0,0009	0,0015	− 6	—	0,0026	—
		$g^2 = 0{,}00207$			$g^2 = 0{,}00211$		
		$\mathfrak{D}g = 0{,}04051$			$\mathfrak{D}g = 0{,}06998$		

In Bezug auf die Differenzen Δ von Beobachtung und Rechnung gilt dasselbe wie oben.[1])

1) Nach der 2. Gleich. (I_a) p. 208 ist die Berechnung der Refractionscurven a für beide Concentrationen der Tab. III durchgeführt worden. Die Werthe n_0 des Alkohols (für die Temperatur 17,4° C.) sind durch Interpolation aus den Beobachtungsreihen von Sieben (Wied. Ann. 8. p. 144. 1879) gewonnen. Die kleine Constante α wurde vernachlässigt. Die Einwirkung des Absorptionsgliedes $\mathfrak{D}\Omega/(\Omega^2+g^2\lambda^2)$ (positiv für $\lambda > \lambda_m$, negativ für $\lambda < \lambda_m$) stellte sich aber als eine derartig geringe heraus,

Digitized by Google

Richten wir nun unser Augenmerk auf die Constanten g^2 und $\mathfrak{D}$. Die Reibungsconstante g^2 ändert sich, obiger Tabelle zufolge, sehr wenig mit der Concentration.

Setzt man aber g^2 geradezu constant, sieht also die Extinction in allen Theilen des Spectrums als eine der jeweiligen Concentration proportionale an, so wird die Dispersionsconstante $\mathfrak{D} = D\lambda_m^2$ der Concentration direct proportional sein; es würde diese Voraussetzung mit der vielfach gemachten und vielfach wieder bestrittenen Annahme zusammenfallen, dass die Extinctionscoëfficienten sich verhalten wie die Gehalte an absorbirenden Substanzen, und weiterhin, dass eine Dichtigkeitsvergrösserung unter gleichzeitiger Verminderung der durchstrahlten Schicht auf die Absorption ohne Einfluss sei.

Was nun speciell unsere Constanten $\mathfrak{D} = D\lambda_m^2$ angeht, so stehen dieselben im Verhältniss:

$$\frac{\mathfrak{D}_1}{\mathfrak{D}_2} = \frac{1{,}524}{0{,}8904} = 1{,}712.$$

Dieser Werth ist identisch mit dem Concentrationsverhältniss 1,717 (siehe Tab. III p. 186); die Abweichungen der Quotienten Q haben wir ja als einfache Beobachtungsfehler hingestellt.

Wir können somit folgenden Satz aussprechen:

In Mitteln mit einem Absorptionsstreifen ist g^2 nahezu oder völlig constant und $\mathfrak{D}\,(= D\lambda_m^2)$ der Concentration direct proportional.

Diese Behauptung ist richtig und um so zutreffender, als die Concentrationen und ihre Aenderungen gering sind. Jedenfalls kommt obigem Satze der Gültigkeitsgrad des Mariotte'schen Gesetzes zu.

Neben Cyanin wurden noch die Anilinblaulösungen einer Berechnung unterzogen (siehe Tab. XVII auf p. 216).

---

dass selbst im Maximum, resp. Minimum der Refraction der berechnete Werth a sich höchstens um 10 Einheiten der 5. Decimale von n_0 unterschied.

Digitized by Google

Anilinblau.

(Tab. V.) Tab. XVII.

Sc.	λ:	Anilinblau in Wasser			Anilinblau in Alkohol		
		$\varepsilon = \frac{b}{\lambda}$ beobachtet	$\varepsilon = \frac{b}{\lambda}$ berechnet	Δ	$\varepsilon = \frac{b}{\lambda}$ beobachtet	$\varepsilon = \frac{b}{\lambda}$ berechnet	Δ
140	0,7009	—	—	—	0,0013	0,0032	−19
145	0,6782	0,0016	0,0038	−22	0,0037	0,0049	−12
150	0,6572	0,0049*	0,0057	− 8	0,0074*	0,0074	0
152	0,6495	0,0064	0,0068	− 4	0,0092	0,0089	+ 3
155	0,6379	0,0089	0,0084	+ 5	0,0121	0,0111	+10
157	0,6308	0,0106	0,0096	+10	0,0140	0,0127	+13
160	0,6201	0,0122	0,0114	+ 8	0,0158	0,0148	+10
162	0,6136	0,0128	0,0124	+ 4	0,0165	0,0161	+ 4
164	0,6071	0,0134	0,0132	+ 2	0,0170	0,0168	+ 2
166	0,6008	0,0137*	0,0137	0	0,0171*	0,0170	+ 1
168	0,5949	0,0140	0,0141	− 1	0,0168	0,0171	− 3
170	0,5889	0,0140	0,0140	0	0,0165	0,0166	− 1
172	0,5836	0,0137*	0,0138	− 1	0,0159*	0,0159	0
175	0,5755	0,0131	0,0130	+ 1	0,0145	0,0144	+ 1
180	0,5630	0,0118	0,0113	+ 5	0,0121	0,0121	0
183	0,5560	0,0106*	0,0102	+ 4	0,0107*	0,0107	0
185	0,5514	0,0100	0,0095	+ 5	0,0096	0,0099	− 3
188	0,5450	0,0087	0,0086	+ 1	0,0081	0,0088	− 7
190	0,5407	0,0079	0,0078	+ 1	0,0072	0,0082	−10
195	0,5307	0,0063	0,0067	− 4	0,0051	0,0070	−19
200	0,5212	0,0048	0,0059	−11	0,0036	0,0060	−24
205	0,5122	0,0036	0,0051	−15	0,0028	0,0052	−24
210	0,5037	0,0028	0,0046	−18	0,0022	0,0044	−22
220	0,4881	0,0019	0,0037	18	0,0016	0,0038	−22
230	0,4741	0,0015	0,0031	−16	0,0011	0,0032	−21
		$g^2 = 0{,}01298$			$g^2 = 0{,}01143$		
		$\mathfrak{D}g = 0{,}1711$			$\mathfrak{D}g = 0{,}1926$		

Für Alkohol war gesetzt: $\lambda_\mu = 0{,}599$ und $n_0' = 1{,}36$; für Wasser $\lambda_\mu = 0{,}592$ und $n_0' = 1{,}33$. Die Uebereinstimmung ist auch hier eine ziemlich gute, wenn man von den beiden Enden des Absorptionsstreifens absieht. Hier wie bei den Cyaninreihen erheben sich die berechneten Absorptionscurven zu beiden Seiten des Streifens in charakteristischer Weise über die beobachteten. Möglicherweise ist der Absorptionsstreifen von Anilinblau aus mehreren Einzelstreifen (mit sehr kleinem g^2) zusammengesetzt (vgl. unter p. 211), sodass hierdurch die auftretenden grossen Differenzen ihre Erklärung finden. — Die Constante g^2 erhält einen ungefähr fünfmal

Digitized by Google

grösseren Werth als für Cyanin.[1]) Dem entspricht eine grössere Abflachung bezüglich der Refractionscurve.

Nachtrag. In einem nach Fertigstellung dieser Arbeit erschienenen Aufsatze von O. Hesse[2]) hat der Verfasser ebenfalls obige Ketteler'sche Formel (III) p. 212 einer experimentellen Prüfung unterzogen. Dieselbe fusst auf der Bestimmung der Absorptionscurven von Cyanin in Alkohol mittelst des Vierordt'schen Apparates.

O. Hesse findet eine wünschenswerthe Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und den mittelst zweier Beobachtungspaare nach obiger Formel berechneten Extinctionscoëfficienten.[3]) Die Constante D wächst proportional mit der Concentration C; dagegen sind g^2 und λ_m^2 „lineare Functionen" von C. Die von O. Hesse beobachteten Absorptionscurven sind symmetrisch; der Maximalpunkt derselben verschiebt sich jedoch mit abnehmender Concentration dem rothen Ende zu (von $\lambda_m = 0{,}5760$ bis $\lambda_m = 0{,}5800$ Tausendstel Millimeter).

Abgesehen von meinen Beobachtungen kann man sich durch einen einfachen Versuch leicht von der Unsymmetrie des Absorptionsstreifens von Cyanin in Alkohol überzeugen. Bewegt man nämlich Cyaninlösung in einem keilförmigen Gefäss vor dem Spalt des Spectralapparates hin und her, so treten, wenn das Fadenkreuz zuvor auf die Mitte des Absorptionsstreifens im normalen Beugungsspectrum eingestellt

---

1) Ketteler hat (Wied. Ann. **11.** p. 210. 1880) mittelst Construction die durch obige Gleichungen (I) und (II) repräsentirten Curven unter allen möglichen Bedingungen verfolgt. Die Abhängigkeit der Refraction von der Stärke und Ausdehnung der Absorption ist durch die beigefügten Zeichnungen klar ersichtlich; die Constante g^2 wird um so grösser, je weiter sich die Absorption bei gleicher Mittelordinate von λ_μ erstreckt; sie gibt ein Maass für die Breite des Absorptionsstreifens, während $\mathfrak{D}$ ($= D\lambda_m^2$) die Höhe desselben bestimmt.

2) O. Hesse, Wied. Ann. **11.** p. 786. 1880.

3) Sehr wahrscheinlich aus Versehen ist ein constanter Factor vernachlässigt worden. Die b (resp. 2b) haben Werthe, wie sie den Metallen zukommen.

Digitized by Google

ist, nicht unbeträchtliche Verschiebungen der scheinbaren Mitte auf. Dasjenige λ, welches dem Maximum der Absorption entspricht, ist für alle Concentrationen constant; ich finde $\lambda_m = 0{,}5900$; denselben Werth gibt Lommel und Sieben (0,5936) an. — Andererseits steht eine Verschiebung des Absorptionsstreifens mit wechselnder Concentration in directem Gegensatz zu dem Gesetz der Proportionalität zwischen Concentration und Extinctionscoëfficient.

Ich füge hieran die Mittheilung eines Versuchs, mittelst Construction die Absorptionscurve des Cyanins aus zwei Einzelstreifen hervorgehen zu lassen.

Die Ausführung der Construction, wie namentlich der Rechnung, aus der gegebenen Totalcurve die Partialcurven abzuleiten, setzt immer eine gewisse Willkür voraus. In Fig. 1 10 Taf. III sei deshalb blos das Zusammenwirken zweier Absorptionsstreifen dargestellt. Die componirenden Curven sind punktirt, die resultirende ist ausgezogen. Es ist hiermit die Möglichkeit einer derartigen Zusammensetzung des Absorptionsstreifens von Cyanin aus zwei Einzelstreifen erwiesen; aber es ist aus Fig. 1 10 Taf. III ersichtlich, dass man den links vom grossen liegenden kleinen Berg bei den vorliegenden (von Fuchsin, siehe Fig. 1 11 Taf. III abweichenden) Grössenverhältnissen durch kein spectroskopisches Verfahren jemals selbständig wird nachweisen können. Freilich scheint eine kleine Unregelmässigkeit in dem stetigen Abfall der Absorptionscurve nach Blau zu, wie sie die erste Versuchsreihe der Tab. III gibt, diesen zweiten Streifen anzudeuten. Es möge dies hier genügen, da gerade dieser Gegenstand demnächst eine genaue Beleuchtung erfahren wird.

Bonn, phys. Cabinet der Univ., Juli 1881.

Digitized by Google

II. *Ueber die Dampfspannung von gemischten Flüssigkeiten; von D. Konowalow.*

Zweite Abtheilung.

Die theilweise in einander löslichen Flüssigkeiten.

Es wurde in der ersten Abhandlung[1]) immer angenommen, dass die Dampfspannung eines Flüssigkeitsgemisches nur von der procentischen Zusammensetzung desselben abhängt. Diese Annahme ist dadurch gerechtfertigt, dass die Grösse der Spannkraft durch ein Gleichgewicht bedingt ist, welches sich zwischen Dampf und Flüssigkeit auf der Oberfläche der letzteren herstellt. So lange die Beschaffenheit dieser Oberfläche unverändert bleibt, d. h. so lange die procentische Zusammensetzung der Flüssigkeit unverändert bleibt, bleibt auch die Spannkraft constant.

Hat man dagegen zwei Flüssigkeiten, die sich nicht vollständig mischen, und bringt man sie zusammen, so löst sich jede in der anderen nur so weit, bis sie gegenseitig gesättigt sind. Dieser Sättigungsgrad ist für eine bestimmte Temperatur eine constante Grösse für die gegebenen Flüssigkeiten. Denn, da die Wirkung zwischen beiden Flüssigkeiten nur auf der Berührungsfläche stattfindet, kann sie nur von der Concentration und nicht von den absoluten Mengen der Schichten abhängen. Bringt man das Gemenge solcher Flüssigkeiten in einen abgeschlossenen Raum und bestimmt den Druck, so erhält man den Druck, welchen die Dämpfe der oberen Schicht ausüben. So lange die Beschaffenheit der oberen Schicht unverändert bleibt, bleibt auch die Spannkraft der Dämpfe unverändert. Nun können wir die Beschaffenheit dieser Schicht nicht ändern, wenn wir zu der unteren, gleichfalls gesättigten Schicht eine beliebige Menge der Lösung von derselben Concentration zusetzen. Bezeichnet man also das Mischungsverhältniss der unteren Schicht durch n und die zuerst gegebenen Mengen der Flüssigkeiten, d. h. der überhaupt zusammengebrachten, durch A und B, so folgt daraus

1) Konowalow, Wied. Ann. **14.** p. 34. 1881.

Digitized by Google

dass, wenn die gegebenen Mengen von A und B bis $A+nx$ und $B+x$, oder das Mengenverhältniss von A/B bis $(A+nx)/(B+x)$ sich ändern, die Spannkraft des Gemenges sich nicht ändert. Wir können dies Mengenverhältniss auch so ausdrücken:

$$\frac{A+nx}{B+x} = \frac{\frac{A}{x}+n}{\frac{B}{x}+1}.$$

Da die obige Ueberlegung für beliebig grosse x gilt, so folgt daraus, dass die Spannkraft sich nicht ändern wird, wenn das Mengenverhältniss sich von A/B bis $n/1$ ändert. Nimmt man dagegen die untere Schicht allmählich weg, so wird das eben so wenig Einfluss auf die Dampfspannung der oberen haben. Bezeichnet man das Mengenverhältniss der oberen gesättigten Schicht durch m, so folgt daraus, dass, wenn das gegebene Mengenverhältniss von beiden Flüssigkeiten sich überhaupt in den Grenzen von $n/1$ bis $m/1$ ändert, die Spannkraft unverändert bleibt. Diese Mengenverhältnisse $n/1$ und $m/1$ entsprechen den gesättigten Lösungen der Flüssigkeit A in B und B in A, folglich müssen diese gesättigten Lösungen gleiche Dampfspannung haben. Allerdings erreicht man nie, streng genommen, im ersten Fall, dass das Gemenge von dem Gewichtsverhältnisse: $\frac{\frac{A}{x}+n}{\frac{B}{x}+1}$ sich auf dem oben beschriebenen Wege in eine Lösung (vom Verhältniss $n/1$) verwandelt, doch stört das den obigen Schluss nicht. Denn man bedarf nur unendlich kleiner Aenderung der Temperatur, um ein Gemenge in eine Lösung und umgekehrt überzuführen, wenn die Gewichtsverhältnisse der beiden $\frac{\frac{A}{x}+n}{\frac{B}{x}+1}$ und $n/1$ unendlich nahe aneinander sind, da bekanntlich der Löslichkeitsquotient $n/1$ eine Function der Temperatur ist.

Von der Nothwendigkeit der Existenz zweier Lösungen mit gleicher Spannkraft für theilweise ineinander lösliche Flüssigkeiten kann man sich auch auf folgende Weise über-

Digitized by Google

zeugen. Man denke sich die genannten Flüssigkeiten in zwei oben communicirenden Gefässen bei einer constanten Temperatur. Mit der Zeit muss sich ein Gleichgewicht herstellen, dessen Bedingungen, Gleichheit des Druckes und der Zusammensetzung des Dampfes sind. Es muss also jede der Flüssigkeiten so viel von der anderen absorbiren, dass die entstandenen Lösungen dem über denselben befindlichen Dampf keinen ihrer Bestandtheile abgeben; d. h. dieser Dampf ist für die beiden Lösungen gesättigt.

Die in der ersten Abhandlung beschriebenen Versuche mit Wasser und Butylalkohol haben in der That gezeigt, dass, so lange man beim Zusammenmischen der genannten Flüssigkeiten zwei Schichten hat, die Spannkraft unabhängig von der Grösse der beiden Schichten, also den Mengenverhältnissen der Flüssigkeiten ist. Die Spannungscurve (als Function der procentischen Zusammensetzung) wird also für Flüssigkeiten dieser Art in der Mitte durch eine gerade der Abscissenaxe parallele Linie dargestellt, deren Endpunkte den gesättigten Lösungen entsprechen. Was die beiden Seitenäste der Spannungscurve betrifft, so ist es leicht, auf Grund der in der ersten Abhandlung entwickelten Ansichten zu zeigen, dass sie von beiden Endpunkten der Geraden aus nicht zu gleicher Zeit steigen können, d. h. dass die Curve das Aussehen von Figur 1 nicht haben kann. Denn es wurde gezeigt, dass die Zusammensetzung des Dampfes und der Differentialquotient der Curve durch folgende Bedingung verbunden sind:

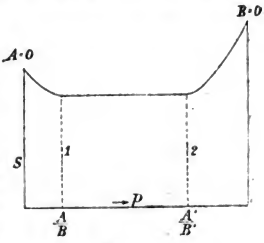


Fig. 1.

$$\text{wenn } \frac{ds}{dp} > 0, \quad \text{so } \frac{a}{b} \geqq \frac{A}{B};$$

$$\text{wenn } \frac{ds}{dp} < 0, \quad \text{so } \frac{a}{b} \leqq \frac{A}{B},$$

wo, wie früher, s die Spannkraft, p der Procentgehalt, a/b das Mischungsverhältniss des Dampfes, A/B das der Flüssigkeit sind. Die Curve Fig. 1 würde also fordern, dass

Digitized by Google

für den Punkt (1) $a/b < A/B$, für den Punkt (2) $a_1 b_1/ > A_1/B_1$. Die den beiden Punkten entsprechenden Lösungen haben aber die gleiche Zusammensetzung des Dampfes a/b, und zugleich ist $A_1/B_1 > A/B$, folglich können die aufgestellten Ungleichungen nicht bestehen. Demnach können also die

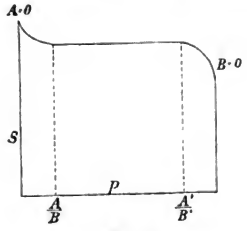


Fig. 2.

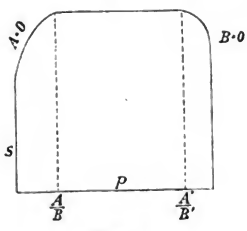


Fig. 3.

Spannungscurven nur das Aussehen von Fig. 2 oder Fig. 3 haben. Die Curve Fig. 3 entspricht dem Fall $A_1/B_1 > a/b > A/B$. d. h. dem Fall, wenn die Zusammensetzung des Dampfes zwischen denjenigen der beiden gesättigten Lösungen liegt, was als das Wahrscheinlichste erscheint. Daraus folgt, dass die Spannkraft eines Gemenges dieser Art nur grösser als beide oder als eine der beiden einzelnen Spannungen der Bestandtheile sein kann.

Die vorstehenden Betrachtungen, welche zu dem Resultate führen, dass die Dampfspannungen der gesättigten Lösungen einer Flüssigkeit A in Flüssigkeit B, und der gesättigten Lösung von B in A für diejenige Temperatur, für welche die Lösung gesättigt worden, die gleiche ist, lassen sich nun leicht auf den Fall übertragen, in welchem man mehr als zwei Flüssigkeiten, oder zwei Flüssigkeiten und feste Körper zusammenbringt.

Jedesmal, wenn man mehrere Flüssigkeiten oder Flüssigkeiten und lösliche feste Körper zusammenbringt, und es bilden sich zwei getrennte Schichten, muss die Dampfspannung für diese beiden Schichten für diejenige Temperatur, für die die Sättigung erfolgte, die gleiche sein.

Um diesen Schluss durch die Erfahrung zu prüfen, habe ich nach der in meiner ersten Abhandlung[1]) angegebenen

1) l. c. p. 34.

Digitized by Google

Methode die Dampfspannungen von einigen aus zwei oder drei Flüssigkeiten bestehenden Gemengen, die sich in zwei gesonderte Schichten trennen, untersucht, und zwar so, dass die Dampfspannung der einzelnen Schichten gesondert bestimmt worden ist. In einigen Versuchen enthielten die Flüssigkeiten auch gleichzeitig Salze gelöst.

Alle Versuche sind bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt, da die Füllung des Apparates und Sättigung der Flüssigkeiten bei höheren Temperaturen einige Schwierigkeit bietet. Die Auswahl der Flüssigkeiten ist durch zwei Forderungen bedingt: beträchtliche Spannkraft bei gewöhnlicher Temperatur und leichte Trennung in zwei Schichten nach dem Schütteln.

Die zu untersuchenden Flüssigkeiten wurden in einem Probeglas, welches in ein grosses Bad tauchte, zusammengebracht. Nach starkem Schütteln des Glases blieb es stehen, indem man dafür sorgte, dass das Bad constante Temperatur behielt. Dann wurden die beiden sich bildenden klaren Schichten getrennt und jede in je einen der früher beschriebenen Apparate für die Messung der Dampfspannung eingebracht. Die Füllung der Apparate geschah in der in meiner ersten Arbeit beschriebenen Weise. Nur mussten die Apparate bei dieser Operation in ein Bad von der constanten Temperatur, bei welcher die Sättigung geschehen war, getaucht werden, da die Löslichkeit sich mit der Temperatur ändert. Sehr flüchtige Flüssigkeiten wurden in eine mit zwei Röhren versehene Kugel eingeschmolzen. Nachdem die Flüssigkeiten gesättigt waren, wurden die Spitzen abgebrochen und die getrennt herausfliessenden Schichten direct in die Apparate gebracht.

Die Beobachtung geschah möglichst bei derselben Temperatur wie die Sättigung, was durch leichtes Erwärmen oder Zusatz von kaltem Wasser zu dem Bade erreicht wurde. Ich lasse jetzt die erhaltenen Zahlen folgen.

I. Aethyläther und Wasser.

Obere Schicht		Untere Schicht
1 Thl. Wasser u. 33 Thle. Aethyläther		1 Thl. Wasser u. $\frac{1}{10}$ Thl. Aethyläther
T	S	S
19,8	432,2	430,1

Digitized by Google

	Spannkraft des	
	Wassers	Aethers [1])
T	S	S
19,8	17,2	429,8

II. Aethyläther, Methylalkohol und Wasser.

	S	
T	Obere Schicht	Untere Schicht
15,6	359,1	358,5

III. Aethyläther, Aethylalkohol und Wasser.

	S	
T	Obere Schicht	Untere Schicht
18,8	366,8	365,0

IV. Aethyläther, Propylalkohol und Wasser.

	S	
T	Obere Schicht	Untere Schicht
15,7	242,3	244,2

Bei den Versuchen II, III und IV enthielt die obere Schicht Aether im Ueberschuss, die untere Wasser.

V. Schwefelkohlenstoff, Methylalkohol und Wasser.

	S	
T	Obere Schicht	Untere Schicht
16,9	327,0	328,5

Hier bildet der Schwefelkohlenstoff den Hauptbestandtheil der unteren Schicht.

VI. Methylalkohol, Wasser und Potasche.

	S	
T	Obere Schicht	Untere Schicht
18,2	59,8	59,6

Die untere Schicht besteht hauptsächlich aus concentrirter Lösung von Potasche in Wasser, die obere aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser.

VII. Aethylalkohol, Wasser und Potasche.

	S	
T	Obere Schicht	Untere Schicht
16,7	32,35	32,5

Diese Zahlen bestätigen den Schluss, dass, wenn die Mischung von verschiedenen festen und flüssigen

1) Nach Regnault.

Digitized by Google

Körpern zwei Schichten bildet, Dampfspannung und Zusammensetzung der Dämpfe von den beiden Schichten gleich sind. Die Differenzen der oben angeführten Zahlen lassen sich durch die Schwierigkeit der Versuche dieser Art durchaus erklären. Es ist nämlich unmöglich, die Aenderung der Zusammensetzung beim Versuch völlig zu vermeiden. Diese Aenderung wird von desto grösserem Einfluss, je mehr die Spannkraft der einzelnen Flüssigkeiten verschieden ist, und je weniger sie in einander löslich sind; sodass für die sehr wenig löslichen Stoffe die Richtigkeit der Regel sich nur noch sehr schwer prüfen lassen würde. Ich will jedoch einen Versuch mit zwei ausserordentlich wenig in einander löslichen Körpern, von denen der eine sehr flüchtig ist, mittheilen, da er zeigt, wie stark Spuren der Beimischung einer Flüssigkeit zu einer anderen die Dampfspannung der letzteren ändern. Es wurde nämlich Wasser mit Schwefelkohlenstoff zusammengeschüttelt und nachher durch ein nasses Filter filtrirt. Bei der Mesung ergab sich für die Temperatur 20,8° die Spannkraft $S = 44$, nachdem der Dampfraum verkleinert wurde $S = 56$; Wasser hat bei dieser Temperatur die Spannkraft $S = 18{,}2$.

Es ist jetzt leicht, gewisse Schlüsse bezüglich der Destillation der geschichteten Flüssigkeiten, d. h. solcher, die beim Mischen sich in zwei Schichten trennen, zu ziehen.

Erster Fall: Es seien nur zwei Flüssigkeiten zusammengebracht. Es wurde im Vorigen gezeigt, dass so lange das Gewichtsverhältniss der beiden sich in bestimmten Grenzen ändert, (m/1 und n/1) die Flüssigkeiten sich bei jeder Temperatur sättigen werden. Die Spannkräfte der beiden gesättigten Lösungen sind aber immer einander gleich, folglich ist die Siedetemperatur in denselben Grenzen der Zusammensetzung constant, und in der Regel niedriger als die jedes Bestandtheiles.

Zweiter Fall: Haben wir dagegen drei oder mehr Flüssigkeiten, so wird die Erscheinung complicirter. Obwohl die Spannkraft der beiden Schichten auch hier gleich sein muss, wird doch die absolute Grösse der Spannkraft beim Sieden nicht mehr constant. Sie hängt von den Gewichtsverhältnissen der

Digitized by Google

Flüssigkeiten in beiden Schichten ab. Es ist nämlich im allgemeinen nicht möglich, selbst wenn man nur drei Substanzen hat, die drei Grössen A, B und C, welche die Mengen der gemischten Flüssigkeiten bedeuten mögen, in sechs Theile in der Weise zu theilen, dass die Quotienten $n = (A - a)/b$, $n' = (A - a)/c$ und $m = (B - b)/a$, $m' = (B - b)/(C - c)$, wo n, n', m, m' die Gewichtsverhältnisse der Substanzen in beiden Schichten bedeuten (n und n' in der einen, und m und m' in der anderen) bei willkürlichen Werthen von A, B und C constant bleiben, da wir mehr Gleichungen (7)[1]) als Unbekannte (6) haben. Diese Quotienten werden also bei der Destillation sich ändern und folglich auch die Spannkraft. Die Siedetemperatur ist mithin nicht mehr constant.

In vollkommener Uebereinstimmung hiermit stehen die Versuche von Pierre und Puchot[2]), welche eine constante Siedetemperatur für zwei geschichtete Flüssigkeiten und eine variable für drei constatirt haben,

Physik. Inst. der Univ. Strassburg i/E., Juli 1881.

III. *Ueber die Bildungswärme des Wassers; von Alois Schuller.*

(Vorgetragen in der Sitzung der ungar. Acad. d. Wiss. am 20. Juni 1881.)

1. Zu meinem Bedauern bin ich gezwungen, im Interesse der mit Dr. Vinzenz Wartha gemeinschaftlich veröffentlichten Arbeit[3]) über die Verbrennungswärme des Wasserstoffes aufzutreten, da Dr. Karl v. Than in seinen „Thermochemischen Untersuchungen“[4]) unser Resultat in Frage stellt.

---

1) Die vier oben angeführten und noch drei: $A - a = a'$, $B - b = b'$, $C - c = c'$, wo a, a', b, b', c, c' Unbekannte sind.

2) Pierre u. Puchot, Ann. de chim. et de phys. **4.** p. 26.

3) Schuller u. Wartha, Wied. Ann. **2.** p. 371. 1877.

4) K. v. Than, Wied. Ann. **13.** p. 84, bes. p. 105. 1881.

Digitized by Google

Vor allem sei mir erlaubt, den Unterschied zwischen den zwei Verbrennungswärmen zu besprechen.

Wir bestimmten die Verbrennungswärme des H für den Fall, dass die Verbrennung unter constantem Druck vor sich geht, und fanden:

$$E_p = 34\,126.$$

Herr Than hingegen bestimmte wiederholt die Verbrennungswärme bei constantem Volumen und fand zuletzt 419,274 Eiscalorien oder:

$$E_v = 33\,483$$

Wärmeeinheiten. Unter Wärmeeinheit verstehe ich die mittlere spec. Wärme des Wassers zwischen 0 und 100°.[1]) Ferner behaupteten wir, dass:

$$E_p - E_v = 403,$$

während nach Hrn. Than:

$$E_p - E_v = \frac{PV}{A} + vApu$$

sei, wo das erste A 424, das zweite hingegen $\frac{1}{424}$ bedeuten muss. In diesem Ausdrucke bedeutet PV/A, oder, wenn man $A = \frac{1}{424}$ setzt, APV diejenige Wärme, welche die noch unverbundenen Gase H und O entwickeln, während sie in das angebliche Vacuum einströmen, während $vApu$ die bei der Condensation des Wasserdampfes auftretende, der äusseren Arbeit entsprechende Wärme darstellt.

Was diese Abweichung betrifft, behaupte ich auch jetzt, dass $E_p - E_v = 403$ mittleren Calorien ist. Der Unterschied rührt nämlich blos von der äusseren Arbeit her, welche bei der Verbrennung unter constantem Druck während der Volumenänderung geleistet wird, und diese, da sie nur einmal geleistet wird, darf nur einmal in Rechnung gezogen werden, wie aus der folgenden Betrachtung erhellt.

Es bedeute in Fig. 2 Taf. III der mit ganzen Strichen dargestellte Theil den Apparat, der zur Verbrennung unter constantem Drucke dient; der obere Theil repräsentire die beiden Gasometer, der untere das Calorimeter C mit dem im Inneren befindlichen Brenner. Während der Verbrennung entwickelt sich im Calorimeter die mit E_p be-

1) l. c. p. 364.

Digitized by Google

zeichnete Wärme, zugleich sinken die Kolben von K bis k, und unterdessen wird die Arbeit PV geleistet, wenn P den constanten Druck und V die Volumenänderung bedeutet. Man mag sich den Vorgang im Brenner wie immer vorstellen, jedenfalls wird nicht mehr äussere Arbeit geleistet als PV. Selbst wenn der Druck vom normalen wesentlich verschieden wäre, würde sich dieselbe Arbeit ergeben, denn es ist nach dem Mariotte'schen Gesetze $P.V = \text{Const.}$[1]) — Will man auf den Fall der Verbrennung bei constantem Volumen übergehen, so braucht man nur das kleine Calorimeter C durch das grosse, mit unterbrochenen Strichen dargestellte ersetzt und die Kolben bei K befestigt zu denken. Findet nun die Verbindung der Gase statt, so entwickelt sich die mit E_v bezeichnete Wärme, welche von der früheren E_p nur um den Betrag APV verschieden sein kann, der für die Masseneinheit Wasserstoff 403 C. beträgt. Selbstverständlich ist die äussere Arbeit in causalem Zusammenhange mit der Condensation des Wasserdampfes, da die Volumenänderung hauptsächlich hierdurch bedingt ist. Man kann auch mit Berücksichtigung dieses Umstandes die äussere Arbeit berechnen und findet natürlich bei richtiger Behandlung dieselbe Grösse. Es kann aber zu keinem richtigen Resultate führen, wenn man nach Hr. Than die der Temperatur 0^0 entsprechende Arbeit in Rechnung zieht, denn diese setzt voraus, dass die Verflüssigung erst bei 0^0 geschieht, während doch in unserem Falle ganz ähnliche Verhältnisse obwalten, wie bei den zur Bestimmung der Verdampfungswärme von Regnault ausgeführten Versuchen, wo bei dem im Calorimeter herrschenden Drucke von 760 mm die 100^0 entsprechende latente Wärme gemessen wurde. Die dieser Temperatur entsprechende äussere Arbeit und die zur Sättigung erforderliche Verdichtungsarbeit wäre nun in Rechnung zu ziehen. — Jedenfalls verschwindet die Uebereinstimmung, welche Hr. Than zwischen seiner Verbrennungswärme und der aus unserer Bestimmung von ihm berechneten findet.

1) V ist sehr nahe gleich dem Gasvolumen.

Digitized by Google

2. Ein ähnlicher, ebenso wesentlicher Unterschied zeigt sich in der Berechnung der wahren Verbindungswärme oder der „chemischen Energie“ des Knallgases.

Nach Hrn. Than hätte man aus der bei constantem Volumen bestimmten Verbrennungswärme nur die 0° entsprechende innere latente Wärme des Wasserdampfes abzuziehen, um die wahre Verbindungswärme zu erhalten. Dabei wird aber stillschweigend vorausgesetzt, dass die Verflüssigung erst bei 0° vor sich geht, während sie bei seinen Versuchen schon bei 96,4° beginnen musste. Ueberdies muss besonders hervorgehoben werden, dass die innere latente Wärme bei der Verflüssigung allein gar nicht auftreten kann, und dass im fraglichen Falle die gesammte Dampfwärme[1]) in Betracht gezogen werden muss.

Da bei den Versuchen des Hrn. Than der Anfangs- und Endzustand inbetreff des Aggregatzustandes verschieden sind, so muss man auch hier die Reihe der Umwandlungen sich gesondert denken, sodass der eine die chemische Veränderung umfassende Theil sich auf gasförmige Bestandtheile und auf ein gasförmiges Produkt bezieht. Die betreffende Berechnung kann mit dem zur Verfügung stehenden Material nur mit roher Annäherung ausgeführt werden, indem man sich das Gasgemisch erst auf jene 96,4° erhitzt denkt, wozu N_1 Calorien erforderlich seien, dann die Verbindung bewirkt und den Wasserdampf bis 96,4° abkühlen lässt, wobei die wahre Verbindungswärme E auftritt, und endlich die Condensation bis 0° erfolgen lässt, was N_2 Wärme liefert. Man hat dann:

$$E_v = -N_1 + E + N_2,$$

wo $N_1 = 349$, $N_2 = 8{,}98\,J$[2]) $= 5352$ ist, daher

$$E = E_v - 5003.$$

Nach Hrn. Than ist $E_v = 33\,483$, daher $E = 28\,480$. Dieser Werth ist um 110 Calorien grösser als der von Hrn. Than mitgetheilte, bleibt aber noch immer um 330 C. hinter dem von uns berechneten zurück.

---

1) Zeuner, Wärmetheorie, p. 270.
2) Zeuner, l. c., Tab. 1 b.

Digitized by Google

Was nun unseren Werth der Energiedifferenz zwischen Knallgas und Wassergas betrifft, so wäre auch dieser nach Hrn. Than unrichtig berechnet. Der von seiner Seite ohne weitere Begründung gemachte Einwurf dürfte zwar schon mit dem Gesagten entkräftet sein, dennoch will ich unser nur kurz angedeutetes Verfahren der Berechnung rechtfertigen.

Denken wir uns das Calorimeter und den Verbrennungsapparat V (Taf. III Fig. 3) aus je zwei Theilen bestehend, von denen die oberen 225°, die unteren 0° besitzen. Die bei 0° und 760 mm Druck eintretenden Gase H und O sollen sich im oberen warmen Theile verbinden, während die Condensation des Wasserdampfes im unteren kalten Theile erfolgen soll. Dann wird das einströmende Gas zur Erwärmung auf 225° M_1 Wärme verbrauchen, welche bei dem thatsächlichen Versuche von den schon verbrannten Gastheilen herstammt; während der Verbrennung unter constantem Drucke entwickelt sich die Verbindungswärme E und die der Verdichtung von 3 auf 2 Raumtheile entsprechende Wärme M_2. Die Wärmezunahme des oberen Calorimetertheiles beträgt also $-M_1 + E + M_2$. Nun wird der entstandene Wasserdampf im unteren ebenfalls gashaltigen Theile unter dem Drucke einer Atmosphäre zu Wasser condensirt, wobei die Wärme M_3 dem Calorimeter übergeben wird. Letztere Grösse enthält natürlich jene äussere Arbeit, welche während der Condensation des Wasserdampfes von den nachströmenden Theilen geleistet wird; sie wurde direct den Versuchen Regnault's entnommen, bei denen ganz ähnliche Verhältnisse obwalteten.[1]) Nach dem Gesagten ist die gesammte Wärmeentwickelung:

$$-M_1 + E + M_2 + M_3 = E_p,$$

also:

$$E = E_p - (M_2 + M_3 - M_1).$$

Nach Hrn. Than sollte von der rechten Seite noch jene Wärmemenge abgezogen werden, „welche durch das Einströmen der Gase im Vacuum erzeugt wird". Darunter kann ich nur die der äusseren Arbeit entsprechende Wärme

1) Regnault, Mem. de l'acad. des scienc. 26. p. 175. 1862.

Digitized by Google

verstehen, denn nur diese Arbeit liefert Wärme beim Einströmen ins Vacuum. Da aber in M_2 und M_3 der letzteren Gleichung die der gesammten Volumenveränderung entsprechende Arbeit berücksichtigt ist, so glaube ich den ohnehin mit nichts begründeten Einwurf des Hrn. Than beseitigt zu haben. Nach alledem besteht ein wesentlicher Unterschied zwischen der von uns veröffentlichten wahren Verbindungswärme (28810) und der von Hrn. Than angegebenen (28370 = 355,245 Eiscal).

3. Schliesslich will ich noch zeigen, wie gross der thatsächliche Unterschied zwischen den beiden Bestimmungen ist. Man erkennt diesen frei von den Mängeln einer unsicheren Umrechnung, wenn man die von Hrn. Than bestimmte Verbindungswärme $E_v = 33483$ um 403 Wärmeeinheiten, welche der äusseren Arbeit entsprechen, vermehrt und die Summe (33886) mit der von uns gegebenen Verbrennungswärme $E_p = 34126$ vergleicht. Der Unterschied — hier 240 C — kann nur von Unvollkommenheiten der befolgten Methoden herrühren. Da ich nun keine Fehlerquelle kenne, welche bei der Verbrennung unter constantem Drucke eine ähnliche Unsicherheit verursachen könnte, so bin ich geneigt, anzunehmen, dass die von Hrn. Than befolgte, wohl noch nicht genug erprobte Methode, trotz der sorgfältigen Ausführung und der vollkommenen Apparate ähnlichen Fehlern unterworfen sein mag. Denn es existiren da zwei Fehlerquellen, von deren Tragweite man sich kaum einen Begriff verschaffen kann, einmal die intensive Lichtentwickelung, dann die Erschütterung während der Explosion, welche der Umgebung des Calorimeters eine gewisse Arbeit übermitteln, wodurch dem Calorimeter eine entsprechende Wärme entzogen wird. Aus diesem Grunde glaube ich, dass man den Resultaten der explosiven Verbrennung des Knallgases so lange kein Vertrauen schenken kann, bis nicht Controlversuche ausgeführt sind, bei denen die erwähnten Fehlerquellen vermieden sind. Diesbezüglich habe ich versucht, die Verbrennung des Knallgases in verschlossenem Gefässe langsam zu bewirken, und fand, dass dies dadurch gelingt, dass man einen kleinen Verbrennungsraum anbringt,

Digitized by Google

der mit dem Gasraum durch eine Silberschrotschicht communicirt.

Leider bin ich jetzt nicht in der Lage, Wärmemessungen ausführen zu können, und so muss ich mich darauf beschränken, die erwähnten Umstände als mögliche Fehlerquellen zu bezeichnen.

Budapest, den 20. Juni 1881.

IV. *Ueber die Wärmeleitungsfähigkeit von Gasen und ihre Abhängigkeit von der Temperatur*[1]*;* *von L. Graetz.*

§ 1. Während die einatomigen Gase physikalisch definirt sind durch zwei Constanten, die moleculare Geschwindigkeit und die moleculare Weglänge, gehört zur Bestimmung der mehratomigen Gase ausser diesen noch die Kenntniss der inneren Kräfte in den Molecülen. Im Fall, dass ein Gas im Gleichgewicht ist, steht seine intramoleculare Energie in einem bestimmten constanten Verhältniss zu der Energie der progressiven Bewegung. Wie sich dagegen die intramolecularen Bewegungen verhalten, wenn das Gas kinetischen oder thermischen Einflüssen unterworfen wird, wie durch Reibung und Wärmeleitung, wissen wir noch nicht. Man definirt die Reibung als bestehend in der Uebertragung des Moments der progressiven Bewegung. Man erhält aus dieser Definition und den experimentell gefundenen Reibungscoëfficienten die moleculare Weglänge L für jedes Gas. Es entsteht die Frage: wie muss man die Wärmeleitungsfähigkeit der Gase definiren, welchen Antheil muss man der intramolecularen Energie bei der Wärmeleitung zuschreiben, um aus dieser Definition und dem experimentell gefundenen Werthe des Wärmeleitungsvermögens denselben Werth für L zu erhalten. Dieser Weg der einseitigen Definition ist nicht der correcte, aber zur ersten Orientirung erlaubt.

1) Habilitationsschrift. München 1881.

Digitized by Google

Bei der Einführung der intramolecularen Energie in die Definition der Wärmeleitung nehmen Maxwell und Clausius zwei Grenzfälle an. Maxwell[1]) legte seiner Berechnung stillschweigend die Annahme zu Grunde, dass die progressive und die intramoleculare Energie sich genau in demjenigen Verhältnisse an der Wärmeleitung betheiligen, in welchem sie in dem Gase stehen, falls es im Gleichgewicht ist, oder mit anderen Worten, dass die Energie der intramolecularen Bewegung ebenso schnell fortgeleitet wird wie die der progressiven Bewegung. Aber schon die ersten Beobachtungen Stefan's[2]) zeigten, dass die aus dieser Annahme berechneten Werthe viel zu gross sind, und schon Stefan schloss daraus, dass die intramoleculare Energie sich weit weniger an der Wärmeleitung betheiligt, als Maxwell annahm. Boltzmann[3]) bemerkte dann, dass die Versuche von Stefan und Winkelmann sich im ganzen befriedigend darstellen lassen unter der Annahme, dass von der intramolecularen Energie nicht verhältnissmässig ebenso viel fortgeleitet würde, wie von der progressiven, sondern dass von ihr nur $^3/_{13}$ ihres Betrages weggeleitet würden. Ein anderes Verhältniss hat O. E. Meyer[4]) aufgestellt. Da die mit dem Stefan'schen Apparate erhaltenen Zahlen, wie Stefan[5]) selbst sagt, nicht ganz exact sind, so beweist diese Darstellung nur, dass die Wärmeleitung hauptsächlich in der Uebertragung von progressiver Energie besteht. Der zweite extreme Fall, den zuerst Clausius[6]) bei seiner Theorie der molecularen Stösse der Berechnung zu Grunde gelegt hat, ist der, dass die Wärmeleitung nur von der Energie der progressiven Bewegung abhängt, und dass die Molecüle beim Zusammenstoss sich nur verschwindend wenig intramoleculare Energie mittheilen. Auch in die Maxwell'sche Theorie der fünften Potenzen hat Boltzmann[7]) später diese Annahme eingeführt.

1) Maxwell, Phil. Mag. (4) **35.** p. 216. 1868.
2) Stefan, Wien. Ber. **65.** (2) p. 45. 1872 u. **72.** (2) p. 69. 1875.
3) Boltzmann, Wien. Ber. **72.** (2) p. 458. 1875.
4) O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase, p. 197. 1877.
5) Stefan, Wien. Ber. **72.** (2) p. 73. 1875.
6) Clausius, Pogg. Ann. **115.** p. 1. 1868.
7) Boltzmann, Wien. Ber. **72.** (2) p. 458. 1875.

Digitized by Google

Nach der Clausius'schen Theorie ist der Wärmeleitungscoëfficient, wenn man das Maxwell'sche Vertheilungsgesetz annimmt und möglichst streng rechnet[1]):

$$k = 1{,}530\, \eta\, c_v,$$

worin η der Reibungscoëfficient und c_v die specifische Wärme bei constantem Volumen ist. Aus der Maxwell'schen Theorie folgt nach Boltzmann für diesen Fall:

$$k = \frac{15}{4}(\varkappa - 1)\, \eta\, c_v,$$

worin $\varkappa$ das Verhältniss der specifischen Wärmen c_p/c_v ist. Die nach den beiden Theorien berechneten Werthe für k stimmen im allgemeinen nicht überein. Bei Luft, H_2, N_2, O_2, CO, NO sind aber die Differenzen nicht sehr bedeutend. Für die drei Gase, Luft, Wasserstoff und Kohlensäure, die im Folgenden untersucht sind, stelle ich die aus beiden Theorien berechneten Zahlen zusammen, indem ich die Werthe von η und c_v aus der Zusammenstellung von O. E. Meyer[2]) entnehme.

	k_0 nach	
	Clausius	Boltzmann
Luft	0,000 049 2	0,000 048 8
Wasserstoff	0,000 349 7	0,000 330 1
Kohlensäure	0,000 040 7	0,000 030 4

Am sichersten ist noch der Werth für Luft zu berechnen, und deshalb wird ein Vergleich der experimentell gefundenen Werthe von k_0 für Luft mit dem berechneten die Entscheidung liefern können, welchen Antheil die progressive Energie, und welchen die intramoleculare Energie an der Wärmeleitung hat. Nun ergeben meine Versuche für Luft den Werth $k_0 = 0{,}000\,048\,4$, und die Versuche von Kundt und Warburg[3]) ergeben, nachdem der Wasserwerth ihres Thermometers bestimmt ist, gerade den Werth $k_0 = 0{,}000\,049\,2$, die also beide mit den oben berechneten Werthen übereinstimmen. Es folgt aus diesen Zahlen, dass

1) O. E. Meyer l. c. p. 188.
2) ibid. p. 193.
3) Kundt u. Warburg, Pogg. Ann. **156.** p. 198. 1875.

Digitized by Google

die der Clausius'schen Berechnung zu Grunde liegende Annahme durch die Erfahrung bestätigt wird. Bei der Wärmeleitung tritt die intramoleculare Energie nur in unmessbar geringer Menge ins Spiel, vielmehr besteht die Wärmeleitung in der Uebertragung von nur progressiver Energie, ebenso wie die Reibung in der Uebertragung des Moments nur der progressiven Bewegung besteht. In diesem Sinne kann man kurz sagen, für Reibung und Wärmeleitung verhalten sich auch die mehratomigen Molecüle wie materielle Punkte.

Ausser über die absoluten Werthe des Wärmeleitungsvermögens stellen die beiden Theorien noch Forderungen auf über die Abhängigkeit der Wärmeleitung von Druck und Temperatur. In Bezug auf den Druck fordern sie beide die Unabhängigkeit des Wärmeleitungsvermögens von demselben (natürlich nur bis zu einer gewissen unteren Grenze). Diese Forderung ist durch die Versuche von Stefan, Kundt und Warburg und Winkelmann[1]) bestätigt. Eine Ausnahme, die Winkelmann[2]) neuerdings beim Aethylen constatirt haben will, lässt sich durch die von ihm nicht berücksichtigte Absorption der strahlenden Wärme durch das Aethylen erklären, wie weiter unten gezeigt werden wird.

In Bezug auf die Abhängigkeit der Wärmeleitung von der Temperatur gehen die Forderungen beider Theorien auseinander. Die Clausius'sche Theorie verlangt, dass die Wärmeleitung sich ändere wie die Wurzel aus der absoluten Temperatur, die Maxwell'sche, dass sie sich wie die absolute Temperatur ändere. Für den Reibungscoëfficienten, für den die beiden Theorien eben diese Abhängigkeit von der Temperatur verlangen, ergaben die Versuche für die zweiatomigen Gase ein Steigen mit der Temperatur wie $T^{\frac{3}{4}}$ oder $T^{\frac{4}{3}}$. Erklärt wird diese Abweichung von der (Clausius'schen) Theorie durch eine Verkleinerung des Moleculargquerschnitts bei höherer Temperatur. Diese ad hoc gemachte Erklärung, die an sich etwas recht Unwahrscheinliches hat[3]), wird hin-

1) Winkelmann. Pogg. Ann. **156.** p. 497. 1875.

2) Winkelmann, Wied. Ann. **11.** p. 474. 1880.

3) Gegen diese Erklärung würde auch sprechen, wenn es sich be-

Digitized by Google

fällig gemacht durch die im Folgenden sich ergebende Thatsache, dass der Wärmeleitungscoëfficient für Luft und Wasserstoff sich höchstens proportional der Wurzel aus der absoluten Temperatur ändert. Die entgegengesetzten Resultate Winkelmann's[1]), der Aenderungen bis zu T^2 gefunden hat, rühren von verschiedenen störenden Umständen her, die später angegeben werden.

§ 2. Methode und Apparate.

Alle Versuche über Wärmeleitung von Gasen sind nach der Dulong-Petit'schen Methode der Abkühlung angestellt worden. Auch bei den vorliegenden Versuchen musste, nachdem einige andere Methoden, die ich versucht hatte, an der ausserordentlichen Temperaturleitungsfähigkeit der Gase gescheitert waren, auf diese Beobachtungsweise zurückgegangen werden. Die Methode leidet an dem doppelten Uebelstande, dass 1) von dem Thermometergefäss ausser durch Wärmeleitung auch noch durch Strahlung Wärme abgegeben wird und dass 2) die aus den Versuchen zu berechnende Wärmeleitungsconstante, die sich ja mit der Temperatur ändert, sich auf eine nicht leicht anzugebende Temperatur bezieht. Die Strahlung suchte Stefan durch Metallgefässe mit sehr geringer Zwischenschicht zu verkleinern, Winkelmann suchte sie durch Differenzbeobachtungen zu eliminiren; Kundt und Warburg endlich, wie früher Narr[2]), bestimmten die durch Strahlung übergeführte Wärmemenge direct, welches offenbar der sicherste Weg ist. Die Variation der Abkühlungsgeschwindigkeit mit der Temperatur vernachlässigte Stefan, Winkelmann suchte sie angenähert zu berücksichtigen, Kundt und Warburg endlich bestimmten sie direct aus den Beobachtungen durch Interpolation.

Ein dritter Uebelstand der Methode, auf den wohl noch

stätigte, was E. Wiedemann gefunden hat (Arch. d. scienc. phys. et nat. **56.** p. 273. 1876) dass der Exponent der absoluten Temperatur bei höheren Temperaturen wieder kleiner wird. Doch da die Apparate von Wiedemann keine absoluten Werthe ergeben, so muss die Bestätigung dieses Verhaltens abgewartet werden.

1) Winkelmann, Pogg. Ann. **157.** p. 497. 1876 u. **159.** p. 177. 1876.

2) Narr, Pogg. Ann. **142.** p. 123. 1871.

Digitized by Google

nicht aufmerksam gemacht worden ist[1]), ist folgender. Da bei allen Versuchen ausser der durch Leitung übergeführten Wärmemenge auch noch durch Strahlung Wärme abgegeben wird, so ist eine einfache Addition und Subtraction dieser Wärmemengen nur dann erlaubt, wenn die Gase die strahlende Wärme nicht theilweise absorbiren. Es ist weiter vorauszusetzen, dass Gase, welche bei niederer Temperatur wenig Wärme absorbiren, bei höherer Temperatur doch eine mehr oder minder beträchtliche Absorption zeigen werden. Findet aber Absorption statt, so ist es natürlich nicht mehr erlaubt, von der gesammten übergeführten Wärmemenge die durch Strahlung übergeführte abzuziehen, vielmehr wird der Vorgang und die Berechnung dann viel complicirter (s. § 8). Es haben meine Versuche mit Kohlensäure bei höherer Temperatur Abweichungen gezeigt, die ich mir nur durch Absorption der strahlenden Wärme erklären kann.

Da Apparate aus Metall, wie die Stefan'schen, bei höheren Temperaturen nicht anzuwenden sind, so wurden die nachfolgenden Beobachtungen an Glasapparaten angestellt, und es wurde aus den angegebenen Gründen die Beobachtungsweise von Kundt und Warburg angewandt.

Die Beschreibung eines der benutzten Apparate und der speciellen Beobachtungsmethode ist in einer früheren Arbeit[2]) angegeben, in der auch die Zahlen enthalten sind, die zur Bestimmung der Strahlung dienen. Eine Abbildung ähnlicher Apparate ist in Pogg. Ann. 155. Taf. IX Fig. 2 zu finden; nur sind bei meinen Apparaten die Thermometer in den Hals der Kugel eingeschmolzen.

Im Folgenden sind die Beobachtungen an zwei Apparaten von Geissler's Nachfolger angegeben, deren Dimensionen folgende sind:

	Apparat I	Apparat II
Radius der äusseren Kugel r_2	2,9775 cm	2,8698 cm
Radius der Thermometerkugel r_1	0,4230 „	0,4092 „
Länge des Stiels l	15,6 „	14,7 „
Radius des Stiels s	0,1753 „	0,1808 „
Gewicht des Hg in der Kugel bei 20° C. .	2,2641 g	1,8979 g
Gewicht des Glases der Kugel g	0,3171 „	0,3060 „

1) Beetz berührt diesen Punkt Wied. Ann. **7.** p. 451. 1879.

2) Graetz, Wied. Ann. **11.** p. 913. 1880.

Digitized by Google

Daraus ergeben sich die Wasserwerthe:

	Apparat I	Apparat II
C_0	0,13205	0,11717
C_{100}	0,13311	0,11900
C_{182}	0,13475	0,12054

Da die specifische Wärme des Glases doch an einiger Unsicherheit leidet, so wurde die Verringerung des Gewichtes des Quecksilbers in der Thermometerkugel bei höheren Temperaturen nicht in Rechnung gezogen. Es wird aber an den betreffenden Stellen, wo dies in Betracht kommt, darauf aufmerksam gemacht werden, welchen Einfluss die Berücksichtigung dieses Umstandes auf das Resultat haben würde. Zur Berechnung der Wasserwerthe ist die specifische Wärme des Quecksilbers constant angenommen worden $= 0{,}00332$[1]) und die des Glases nach Dulong und Petit[2])

bei 0° 0,177, bei 100° 0,183, bei 182° 0,188.

Die Thermometer wurden corrigirt und durch Vergleich mit einem Normalthermometer die Temperaturen auf das Luftthermometer reducirt. Die angegebenen Zahlen sind die reducirten. Die Correction der Thermometerangaben wegen des herausragenden Fadens wurde nicht angebracht.

Nach Beendigung eines Theiles der Versuche wurde an den Apparat I eine andere Kugel angeschmolzen, deren Radius $r_2 = 3{,}0011$ cm war. Der Apparat mit dieser Kugel ist als I_a bezeichnet.

Die Theorie der Versuche ist von Kundt und Warburg ausführlich gegeben worden. Sie haben auch experimentell gezeigt, was Oberbeck[3]) dann theoretisch bewiesen hat, dass man die Strömungen in den Gasen durch Verringerung des Druckes beseitigen kann.

Die Strahlung wird im Folgenden — vollkommene Diathermansie vorausgesetzt — als unabhängig von der Natur des durchstrahlten Mediums vorausgesetzt. Das ist sie nach Clausius[4]) und Quintus Icilius[5]) nicht. Doch sind die

1) Winkelmann, Pogg. Ann. **159.** p. 152. 1876.
2) Dulong u. Petit, Ann. d. chim. et de phys. **7.** (1) p. 148. 1817.
3) Oberbeck, Wied. Ann. **7.** p. 271. 1879.
4) Clausius, Pogg. Ann. **121.** p. 24. 1864.
5) Q. Icilius, Pogg. Ann. **127.** p. 30. 1866.

Digitized by Google

Brechungsexponenten der Gase so wenig von einander verschieden, dass diese Vernachlässigung erlaubt ist.

§ 3. Die Beobachtungen.

Im Folgenden sind die gesammten Beobachtungen angegeben, welche ich für die drei Gase: Luft, Wasserstoff und Kohlensäure und für die reine Strahlung mit den beiden Apparaten erhalten habe. Die Strahlungsbeobachtungen sind unter der Rubrik $p = o$ beigesetzt. Die vollständige Zusammenstellung der Beobachtungen lässt einerseits den Einfluss der Strömungen erkennen, und zeigt andererseits sofort, welche Beobachtungen zur Berechnung der Leitungscoëfficienten genommen werden können.

Tabelle I siehe p. 240 bis 242.

§ 4. Berechnung der Strahlungsbeobachtungen.

Alle Beobachtungen lassen sich, wie aus dem Folgenden ersichtlich ist, schon recht genau darstellen unter der Annahme, dass die Abkühlungsgeschwindigkeit die Form hat:

$$v = v_0 + v_1 t.$$

Man hat danach die Differentialgleichung:

$$-dt = \alpha t(1 + \beta t)\, d\vartheta,$$

worin ϑ die Zeiten und t die Temperaturen bedeuten, letztere gerechnet von der Temperatur des Bades an. Das Integral der Gleichung ist:

$$\vartheta \log e = \frac{1}{\alpha} \log \left(\frac{1 + \beta t}{1 + \beta t_0} \frac{t_0}{t} \right),$$

wo t_0 die Temperatur für $\vartheta = o$ ist.

Nach dieser Formel hat man aus den Beobachtungen die α und β zu berechnen, und die so gefundenen α geben die Abkühlungsgeschwindigkeiten für die Temperatur des Bades an. Um β aus den Beobachtungen zu berechnen, hat man durch Interpolation zwei Paare von Temperaturen 1 und 2 zu bestimmen, für welche $\vartheta_1 - \vartheta_2$ denselben Werth hat, und hat dann, wenn diese mit mit $t_1\ t_2\ t_3\ t_4$ bezeichnet werden, die Gleichung (auf p. 243)[1]:

1) O. E. Meyer, Pogg. Ann. **142.** p. 514. 1871.

Digitized by Google

Tabelle I.

1. Apparat I.

A. Niedere Temperaturen (60—20°).

t	$p =$ 1. Luft					2. Wasserstoff				3. Kohlensäure					4. Strahlung
	760	260	68	19	9	760	250	64	22	760	250	66	21	6,5	$p = 0$
63,0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
57,8	12	16	19	20	20	4	5	5	5	14	18	23	26	26	41
52,6	25	33	41	43	44	9	11	11	11	30	39	48	55	55	88
47,4	41	52	65	69	69	14	17	17	18	47	62	76	86	86	143
42,2	58	75	92	96	98	19	23	23	24	67	89	109	123	122	204
37,0	78	101	123	128	130	26	31	32	33	91	119	146	165	162	275
31,7	101	129	159	166	168	34	40	41	42	119	153	190	212	209	356
26,5	129	167	202	210	212	44	51	52	53	152	198	244	268	266	454
21,2	164	211	256	265	267	57	64	65	66	195	252	308	337	336	587

B. Mittlere Temperaturen (160—120°).

t	$p =$ 1. Luft					2. Wasserstoff			3. Kohlensäure			4. Strahlung
	760	260	98	33	9	760	240	103	66	22	6,5	$p = 0$
163,6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
158,7	9	10	10,5	11	12	3	4	4	13	13	13	17
153,8	18	21	22	24	24	7	8	8	26	27	27	36
148,8	28	34	36	38	38	11	12	13	41	43	43	58
143,9	39	48	51	53	53	16	17	18	58	60	60	83
138,9	52	64	69	71	71	21	23	24	77	80	80	110
134,0	67	82	88	90	90	26	29	30	97	103	102	142
126,0	83	104	111	114	114	34	36	37	126	129	129	179
124,0	105	129	139	141	141	43	46	46	158	161	161	224

Digitized by Google

(Fortsetzung von Tab. I.)

C. Hohe Temperaturen (235 — 200°).

t	p = 1. Luft						2. Wasserstoff					3. Kohlensäure						4. Strahlung
	720	340	120	64	20	4	760	260	110	94	64	760	220	191	62	14	12	$p = 0$
235,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0
230,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	11
226,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	24
221,4	10	11	11	12	11	12	3	3	4	4	4	11	11	11	13	12	13	40
216,7	20	22	24	24	23	25	6	6	8	9	—	20	23	24	27	26	27	57
211,9	33	36	38	39	39	41	12	11	14	14	16	33	38	38	42	43	42	76
207,2	48	52	55	55	56	59	18	18	20	21	23	49	55	55	62	62	59	99
202,4	67	72	75	77	78	81	26	26	27	29	32	68	76	77	85	87	88	128

2. Apparat II.

A. Niedere Temperaturen (60 — 20°).

t	p = 1. Luft					2. Wasserstoff				3. Kohlensäure					4. Strahlung
	745	400	100	35	5	740	300	85	20	740	350	70	10	1	$p = 0$
60,6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
55,6	12,5	12,5	16	17	—	4,5	4,5	4,5	5	12,5	14	19	22	21,5	37
50,5	26	26,5	35	38	37	—	—	9,5	—	26,5	30,5	42	—	46,5	79
45,5	39	41	56	59,5	60	13	14,5	—	15	42,5	49	66,5	74	74	126
40,5	55	60	78	84	83	18,5	20	21	21,5	61	70	95	104	105	180
35,5	71	81	105,5	112	111	25	27	28	28	82	93	123	140	141	242
30,5	95	105	136	144	144	32	35,5	35,5	36,5	108	—	167	181	182	315
25,5	121	134	174	184	182	41	44,5	45	46	139	137,5	213	229	231	404
20,5	154	172	221	233	231	52,5	56,5	56,5	58	178	198,5	272	290	291	517

Digitized by Google

(Fortsetzung von Tab. I.)

B. Mittlere Temperaturen (160—120°).

t	1. Luft					2. Wasserstoff				3. Kohlensäure					4. Strahlung
	$p =$ 745	400	100	35	5	740	300	85	20	740	350	70	10	1	$p = 0$
161,7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
156,5	8,5	9	11	11	11	3	3	4	3,5	9	9	11,5	12	12	16
151,5	17,5	19	23	23	23,5	7	7	—	—	19	20	25	26	26	34
146,4	27,5	30	36	36,5	36	11	11	12	11	29	31	39,5	40,5	41	54
141,3	39	42,5	51	51,5	52	15	15,5	16	16	41	45	55,5	58	58	78
136,3	51,5	56,8	67,5	69	70	20	21	21	21	54,5	60	74	76	78	103
131,2	67	74	87	89	90	26,5	27	—	27	71	78	97	99	100,5	136
126,2	85	93	110	112	114,5	33	34	35	34	90	99,5	122	124	127,5	172
121,1	107	118	138	140	144	41	42,5	42	42,6	113	125	154	157	160	219

C. Hohe Temperaturen (233—200°).

t	1. Luft		2. Wasserstoff		3. Kohlensäure		4. Strahlung
	$p =$ 70	20	300	120	80	20	$p = 0$
223,3	0	0	0	0	0	0	0
228,1	10	10	—	—	11	11	12
223,0	21	21	6	—	23	23	25
217,9	32	33	10	11	34	35	42
212,8	45	45	14	16	51	52	62
207,6	59	60	19	21	70	71	84
202,5	79	80	26	28	92	93	112

Digitized by Google

$$\beta\left(\frac{1}{t_2\,t_3}-\frac{1}{t_1\,t_4}\right)=\frac{t_1+t_4}{t_1\,t_4}-\frac{t_2+t_3}{t_2\,t_3}.$$

Die Berechnung der β aus den Beobachtungen ist keine sehr genaue; doch ist dies nur eine Correctionsgrösse. Ist β bekannt, so ergibt sich α leicht aus der Integralformel. Die Abweichung der berechneten Werthe von den beobachteten erreicht nie 1 % der letzteren. In der folgenden Tabelle II sind die Strahlungsbeobachtungen aus beiden Apparaten für die niederen und mittleren Temperaturen so berechnet[1]):

Tabelle II.

1. Apparat I.

$\alpha_s = 0{,}001\,559$		$\beta = 0{,}0051$		$\alpha_s = 0{,}003\,756$		$\beta = 0{,}0039$	
t	ϑ beob.	ϑ berech.	Diff.	t	ϑ beob.	ϑ berech.	Diff.
63,0	0	0		163,6	0	0	
57,8	41	42,1	−1,1	158,7	17	17,2	−0,2
52,6	88	88,9	−0,9	153,8	36	36,3	−0,3
47,4	143	142,6	+0,4	148,8	58	58,0	±0,0
42,2	204	203,3	+0,7	143,9	83	81,9	+1,1
37,0	275	273,5	+1,5	138,9	110	109,6	+0,4
31,7	356	357,9	−1,9	134,0	142	141,0	+1,0
26,5	454	457,8	−3,8	129,0	179	178,8	+0,2
21,2	587	585,6	+1,4	124,0	224	224,5	−0,5

2. Apparat II.

$\alpha_s = 0{,}001\,727$		$\beta = 0{,}0060$		$\alpha_s = 0{,}003\,858$		$\beta = 0{,}0067$	
t	ϑ beob.	ϑ berech.	Diff.	t	ϑ beob.	ϑ berech.	Diff.
60,6	0	0		161,7	0	0	
55,6	37	37,0	±0,0	156,6	16	15,9	+0,1
50,5	79	79,2	−0,2	151,5	34	33,8	+0,2
45,5	126	126,1	−0,1	146,4	54	54,1	−0,1
40,5	180	179,7	+0,3	141,3	78	77,2	+0,8
35,5	242	241,9	+0,1	136,3	103	103,6	−0,6
30,5	315	315,5	−0,5	131,2	136	135,4	+0,6
25,5	404	404,0	±0,0	126,2	172	173,0	−1,0
20,5	517	515,2	+1,8	121,2	219	221,2	−2,2

1) Wenn man die Strahlungsbeobachtungen an dem zweiten Apparat ebenso, wie es in der erwähnten früheren Arbeit geschehen ist, zur Prüfung des Stefan'schen Strahlungsgesetzes benutzt, so erhält man für das absolute Emmissionsvermögen σ $[10^{12}]$ die drei Werthe 1,093, 1,087, 1,097, die mit den früher gefundenen Zahlen 1,086, 1,057, 1,085, gut übereinstimmen.

Digitized by Google

§ 5. Bestimmung der Wärmeleitungsfähigkeit k_0 für Luft und des Temperaturcoëfficienten γ derselben.

Zur Berechnung der Wärmeleitungsfähigkeit der Gase und ihrer Abhängigkeit von der Temperatur werden im Folgenden aus später zu erörternden Gründen nur die Beobachtungen zwischen 60 und 20° und zwischen 160 und 120° benützt. Es müssen dann aus der Tabelle I diejenigen Beobachtungen herausgenommen werden, bei welchen die Strömungen keinen Einfluss mehr haben. Danach können also zur Berechnung der Wärmeleitungsfähigkeit der Luft bei 0° dienen die Beobachtungen bei $p = 19$ und $p = 9$ beim Apparat I und bei $p = 35$ und $p = 5$ beim Apparat II. Die vollständige Berechnung dieser Versuche ist enthalten in:

Tabelle III.

1. Apparat I.

$p = 19$				$p = 9$			
$\alpha = 0{,}003\,853$		$\beta = 0{,}0016$		$\alpha = 0{,}003\,811$		$\beta = 0{,}0016$	
t	ϑ beob.	ϑ berech.	Diff.	t	ϑ beob.	ϑ berech.	Diff.
63,0	0	0		63,0	0	0	
57,8	20	20,3	−0,3	57,8	20	20,6	−0,6
52,6	43	42,8	+0,2	52,6	44	43,3	+0,7
47,4	69	67,8	+1,2	47,4	69	68,5	+0,5
42,2	96	96,0	±0,0	42,2	98	97,0	+1,0
37,0	128	128,0	±0,0	37,0	130	129,4	+0,6
31,7	166	166,0	±0,0	31,7	168	167,9	+0,1
26,5	210	210,3	−0,3	26,5	212	212,7	−0,7
21,2	265	266,1	−1,1	21,2	267	269,1	−2,1

2. Apparat II.

$p = 35$				$p = 5$			
$\alpha = 0{,}004\,188$		$\beta = 0{,}003\,06$		$\alpha = 0{,}004\,212$		$\beta = 0{,}003\,06$	
t	ϑ beob.	ϑ berech.	Diff.	t	ϑ beob.	ϑ berech.	Diff.
60,6	0	0		60,6	0	0	
55,6	17	17,4	−0,4	55,6	—	—	
50,5	38	37,2	+0,8	50,5	37	37,0	±0,0
45,5	59,5	58,9	+0,6	45,5	60	58,6	+1,4
40,5	84	83,5	+0,5	40,5	83	83,0	±0,0
35,5	112	111,7	+0,3	35,5	111	111,1	−0,1
30,5	144	144,6	−0,6	30,5	144	143,8	+0,2
25,5	184	184,0	±0,0	25,5	182	183,0	−1,0
20,5	233	232,7	+0,3	20,5	231	231,4	−0,4

Man erkennt, dass die berechneten Werthe sich den beobachteten gut anschliessen. Nimmt man also diese Dar-

Digitized by Google

stellung an, dann berechnet sich k_0 aus den α, wie man aus der Arbeit von Kundt und Warburg ersieht, nach der Formel:

$$k_0 = \frac{(r_2 - r_1)C_0}{4\pi r_1 r_2}(\alpha - \alpha_s).$$

Nun ist für den Apparat I im Mittel:

$$\alpha = 0{,}003\,832 \qquad \alpha_s = 0{,}001\,559.$$

Daraus folgt $k_0 = 0{,}000\,048\,44$.

Für den Apparat II ist im Mittel:

$$\alpha = 0{,}004\,200 \qquad \alpha_s = 0{,}001\,727.$$

Daraus folgt $k_0 = 0{,}000\,048\,31$.

Als Mittel aus beiden Zahlen erhält man also:

$$k_0 = 0{,}000\,048\,38 \ \frac{\text{gramm}}{\text{centim. secunde}}.$$

Dass die beiden Werthe nur um $^1/_2\,^0/_0$ von einander abweichen, ist zufällig. Eine solche Genauigkeit lässt die Berechnungsweise nicht zu.

Dieser Werth von k_0 stimmt gut überein mit dem aus den Beobachtungen von Kundt und Warburg[1]) sich ergebenden. Hr. Prof. Kundt hatte die Freundlichkeit, mir den Originalapparat, mit dem die Beobachtungen von Kundt und Warburg angestellt worden waren, zu überlassen, um den Wasserwerth des Thermometers möglichst genau zu bestimmen, was nur durch Zerschneiden des Apparates ausführbar war. Ich erhielt so $C_0 = 0{,}161\,34$,
und daraus ergibt sich Luft:

$$k_0 = 0{,}000\,049\,2 \ \frac{\text{gramm}}{\text{centim. secunde}}.$$

Diese Zahlen stimmen bis auf $1^1/_2\,^0/_0$ überein, während die Abweichungen von den Stefan'schen und Winkelmann'schen Werthen 12, resp. $7\,^0/_0$ betragen. Wie schon in der Einleitung erwähnt, verlangt die Clausius'sche Berechnungsweise gerade diesen absoluten Werth des Wärmeleitungsvermögens.

Um ferner die Abhängigkeit der Wärmeleitung von der Temperatur zu finden, sind ebenso die Versuche bei der mittleren Temperatur in folgender Tabelle berechnet:

1) Kundt und Warburg, Pogg. Ann. **156.** p. 186. 1875.

Digitized by Google

Tabelle IV.

1. Apparat I.

$p = 33$				$p = 9$			
$\alpha = 0{,}006\,393$		$\beta = 0{,}0018$		$\alpha = 0{,}006\,393$		$\beta = 0{,}0018$	
t	ϑ beob.	ϑ berech.	Diff.	t	ϑ beob.	ϑ berech.	Diff.
163,6	0	0		163,6	0	0	
158,7	11	11,3	−0,3	158,7	12	11,3	+0,7
153,8	24	23,7	+0,3	153,8	24	23,7	+0,3
148,8	38	37,6	+0,4	148,8	38	37,6	+0,4
143,9	53	52,9	+0,1	143,9	53	52,9	+0,1
138,9	71	70,5	+0,5	138,9	71	70,5	+0,5
134,0	90	90,2	−0,2	134,0	90	90,2	−0,2
129,0	114	113,7	+0,3	129,0	114	113,7	+0,3
124,0	141	142,0	−1,0	124,0	141	142,0	−1,0

2. Apparat II.

$p = 100$				$p = 35$			
$\alpha = 0{,}007\,083$		$\beta = 0{,}001\,95$		$\alpha = 0{,}006\,890$		$\beta = 0{,}002\,27$	
t	ϑ beob.	ϑ berech.	Diff.	t	ϑ beob.	ϑ berech.	Diff.
161,7	0	0		161,7	0	0	
156,6	11	10,8	+0,2	156,6	11	10,9	+0,1
151,5	23	22,8	+0,2	151,5	23	23,0	±0,0
146,4	36	36,1	+0,1	146,4	36,5	36,5	±0,0
141,3	51	51,0	±0,0	141,3	51,5	51,7	−0,2
136,3	67,5	67,7	−0,2	136,3	69	68,7	+0,3
131,2	87	87,4	−0,4	131,2	89	88,7	+0,3
126,2	110	110,4	−0,4	126,2	112	112,1	−0,1
121,1	138	139,0	−1,0	121,1	140	141,3	−1,3

$p = 5 \quad \alpha = 0{,}006\,363 \quad \beta = 0{,}003\,86$

t	ϑ beob.	ϑ berech.	Diff.	t	ϑ beob.	ϑ berech.	Diff.
161,7	0	0		136,3	70	69,5	+0,5
156,6	11	10,9	+0,1	131,2	90	90,2	−0,2
151,5	23,5	23,1	+0,4	126,2	114,5	114,5	±0,0
146,4	36	36,7	−0,7	121,2	144	145,0	−1,0
141,3	52	52,1	−0,1				

Es ergibt sich also im Mittel zur Berechnung von k_{100}:

aus Apparat I $\alpha = 0{,}006\,393 \quad \alpha_s = 0{,}003\,765$

und daraus $k_{100} = 0{,}000\,056\,73$,

aus Apparat II $\alpha = 0{,}006\,779 \quad \alpha_s = 0{,}003\,858$

und daraus $k_{100} = 0{,}000\,057\,96$.

Es ist also im Mittel:

$$k_{100} = 0{,}000\,057\,34 \; \frac{\text{gramm}}{\text{centim. secunde}}.$$

Digitized by Google

Die beiden Werthe von k für 0 und 100° erlauben die Berechnung des Temperaturcoëfficienten der Luft γ nach der Formel: $k_{100} = k_0(1 + 100\gamma)$.

Es ergibt sich daraus[1]):

$$\gamma = 0{,}00185.$$

Die Clausius'sche Theorie fordert bekanntlich für γ den Werth 0,001 83, während die Maxwell'sche 0,003 66 fordert. Der gefundene Werth liegt sehr nahe an dem von Clausius geforderten Werthe. Aus jedem Apparat einzeln ergibt sich:

$$\gamma = 0{,}001\,74 \quad \text{und} \quad 0{,}002\,00.$$

Die Abweichungen sind, procentisch genommen, nicht unbedeutend. Die Art der Berechnung gestattet aber keine grössere Genauigkeit. Jedenfalls aber beweisen die Werthe, dass die Wärmeleitung der Luft sich nicht in gleicher Weise mit der Temperatur ändert wie die Reibung (für diese ist $\gamma = 0{,}002\,77$), sondern viel langsamer, und zwar ungefähr so, wie es die Clausius'sche Theorie verlangt.

§ 6. Bestimmung von k_0 und γ für Wasserstoff.

Um für den Wasserstoff die Beobachtungen durch eine quadratische Formel darzustellen, reicht das Intervall von 40° nicht aus. Um das ganze Intervall von 0 bis 160° zu benutzen, ist es nothwendig, aus den Beobachtungen erst den Antheil der Strahlung zu eliminiren. Wenn sich das Thermometer um Δt Grade abkühlt 1) durch Strahlung allein in der Zeit $\Delta\vartheta_s$, 2) durch Strahlung und Leitung zusammen in der Zeit $\Delta\vartheta_{l+s}$, dann kühlt es sich durch Leitung allein (in den kleinen Intervallen Proportionalität vorausgesetzt) um Δt Grade ab in der Zeit:

$$\Delta\vartheta_l = \frac{\Delta\vartheta_{l+s} \cdot \Delta\vartheta_s}{\Delta\vartheta_s - \Delta\vartheta_{l+s}}.$$

1) Wenn die Verringerung des Gewichtes des Quecksilbers in der Thermometerkugel bei 100° in Rechnung gezogen worden wäre, und wenn die specifische Wärme desselben als mit steigender Temperatur abnehmend angenommen worden wäre, wie Winkelmann behauptet, so würde γ noch kleiner gefunden worden sein.

Digitized by Google

Auf diese Weise kann man aus den Beobachtungen angenähert die Strahlung eliminiren. Dies ist in Tabelle V für die Beobachtungen am Apparat I geschehen.

Tabelle V.

I. Temperaturen zwischen 60 und 20°.

t	Luft $p = 9$		Wasserstoff $p = \begin{cases} 150 \\ 64 \\ 22 \end{cases}$		Kohlensäure $p = 6{,}5$	
	ϑ_{l+s}	ϑ_l	ϑ_{l+s}	ϑ_l	ϑ_{l+s}	ϑ_l
63,0	0	0	0	0	0	0
57,8	20	39	5	6	26	40
52,6	44	86	11	13	55	147
47,4	69	136	17,3	20	86	222
42,2	98	188	23,3	27	122	315
37,0	130	248	32	37	162	413
31,7	168	315	41	47	209	518
26,5	212	399	52	59	266	645
21,2	267	494	65	73	336	795

II. Temperaturen zwischen 160 und 120°.

t	Luft $p = 9$		Wasserstoff $p = \begin{cases} 240 \\ 103 \end{cases}$		Kohlensäure $p = 6{,}5$	
	ϑ_{l+s}	ϑ_l	ϑ_{l+s}	ϑ_l	ϑ_{l+s}	ϑ_l
163,6	0	0	0	0	0	0
158,7	12	43	4	5	13	58
153,8	24	81	8	10	27	125
148,8	38	118	12,5	16	43	183
143,9	53	160	17,5	23	60	245
138,9	71	213	23,5	31	80	320
134,0	90	262	29,5	38	102	403
129,0	114	330	36	47	129	495
124,0	141	397	46	60	161	604

Man ersieht aus diesen Tabellen, dass die Strahlung bei den Beobachtungen mit Wasserstoff keinen grossen Einfluss hat. Man kann nun die Berechnung mit einem beliebigen β anfangen, aus den beiden Beobachtungsreihen damit α_0 und α_{100} bilden, aus diesen mit Berücksichtigung von C_0 und C_{100} einen Werth von γ finden, dann das diesem entsprechende β zur Berechnung benutzen u. s. f. Auf diese Weise erhält man als angenäherten Werth $\gamma = 0{,}0015$, und wenn man nun

Digitized by Google

die Berechnung mit $\beta = 0{,}0008$ ausführt, so erhält man für den Apparat I:

$$k_0 = 0{,}000\,313\,1,$$
$$k_{100} = 0{,}000\,353\,8.$$

Auf dieselbe Weise erhält man aus dem Apparat II:

$$k_0 = 0{,}000\,324\,9,$$
$$k_{100} = 0{,}000\,384\,9.$$

Es ist also im Mittel:

$$k_0 = \mathbf{0{,}000\,319\,0}\ \frac{\text{gramm}}{\text{centim. secunde}}$$
$$k_{100} = \mathbf{0{,}000\,369\,3},$$

und daraus ergibt sich:

$$\gamma = \mathbf{0{,}0016}.$$

Also auch beim Wasserstoff folgt die Wärmeleitung angenähert dem Clausius'schen Gesetz, wahrscheinlicherweise ändert sie sich noch langsamer mit der Temperatur, als es dieses Gesetz verlangt.

Das Verhältniss der Wärmeleitungsfähigkeiten von Luft und Wasserstoff ergibt sich aus den obigen Zahlen zu 6,59, während die Theorie verlangt $k_w/k_l = 7{,}1$. Berechnet man ebenso die Beobachtungen von Kundt und Warburg mit dem Werthe $\beta = 0{,}0008$, so erhält man für dieses Verhältniss den Werth 6,75. Diese Abweichungen von der Theorie können ihren Grund in geringen Verunreinigungen des Wasserstoffs haben, der ja, wenn er aus Zink und Schwefelsäure bereitet wird, nur schwer von allen Kohlenwasserstoffen zu befreien ist.

§ 7. Bestimmung von k_0 und γ für Kohlensäure.

Um den absoluten Werth des Wärmeleitungsvermögens der Kohlensäure bei 0° zu berechnen, sind in Tabelle VI wieder die betreffenden Beobachtungen mit den vollständigen Berechnungen angegeben.

Digitized by Google

Tabelle VI.

1. Apparat I.

$p = 21$				$p = 6,5$			
$\alpha = 0,003\,030$		$\beta = 0,00152$		$\alpha = 0,003\,048$		$\beta = 0,00154$	
t	ϑ beob.	ϑ berech.	Diff.	t	ϑ beob.	ϑ berech.	Diff.
63,0	0	0	—	63,0	0	0	—
57,8	26	26,0	±0,0	57,8	26	25,9	+0,1
52,6	55	54,7	+0,3	52,6	55	54,4	+0,6
47,4	86	86,6	−0,6	47,4	86	86,1	−0,1
42,2	123	122,5	+0,5	42,2	122	121,8	+0,2
37,0	165	163,5	+1,5	37,0	162	162,4	−0,4
31,7	212	212,0	±0,0	31,7	209	210,6	−1,6
26,5	268	268,6	−0,6	26,5	266	266,9	−0,9
21,2	337	339,6	−2,6	21,2	336	337,5	−1,5

2. Apparat II.

$p = 10$				$p = 1$			
$\alpha = 0,003\,290$		$\beta = 0,0035$		$\alpha = 0,003\,338\,6$		$\beta = 0,0031$	
t	ϑ beob.	ϑ berech.	Diff.	t	ϑ beob.	ϑ berech.	Diff.
60,6	0	0	—	60,6	0	0	—
55,6	22	21,8	+0,2	55,6	21,5	21,9	−0,4
50,5	—	—	—	50,5	46,5	46,6	−0,1
45,5	74	73,6	+0,4	45,5	74	73,8	+0,2
40,5	104	104,3	−0,3	40,5	105	104,6	+0,4
35,5	140	139,4	+0,6	35,5	141	140,0	+1,0
30,5	181	181,1	−0,1	30,5	182	181,2	+0,8
25,5	229	230,7	−1,7	25,5	231	230,5	+0,5
20,5	290	292,2	−2,2	20,5	291	291,6	−0,6

Die daraus resultirenden Werthe von α mit den Werthen von α_s combinirt, geben als absoluten Werth des Wärmeleitungsvermögens der Kohlensäure bei 0^0:

aus Apparat I $k_0 = 0,000\,031\,35$,

„ „ II $k_0 = 0,000\,030\,48$,

im Mittel also:

$$k_0 = 0,000\,030\,91 \frac{\text{gramm}}{\text{centim. secunde}}.$$

Dieser Werth stimmt zwar ziemlich gut überein mit dem aus der Clausius'schen Theorie nach den neuesten Zahlen von Wüllner[1]) berechneten Werthe:

$$k_0 = 0,000\,031\,5.$$

Indess ist erstens die Kohlensäure ein schon bei niedrigen Temperaturen nicht unbeträchtlich absorbirendes Gas,

1) Wüllner, Wied. Ann. **4.** p. 340. 1878.

Digitized by Google

zweitens aber sind auch die Differenzen zwischen den Werthen von α für die Kohlensäure und die reine Strahlung nicht mehr so gross, dass die Werthe von k einen grossen Anspruch auf Genauigkeit haben können. Darauf beruht es auch wohl, dass der von Kundt und Warburg erhaltene Werth für CO_2:

$$k_0 = 0{,}000\,029\,0$$

mit dem meinigen nicht gut übereinstimmt. Nach den obigen Versuchen ist die Wärmeleitungsfähigkeit der Kohlensäure bezogen auf die der Luft als Einheit 0,64, während Kundt und Warburg fanden 0,59. Die Theorie verlangt 0,66.

Zur Bestimmung von k_{100} für Kohlensäure dient die vollständige Berechnung in:

Tabelle VII.

1. Apparat I.

$p = 22$				$p = 6{,}5$			
$\alpha = 0{,}005\,498$		$\beta = 0{,}00226$		$\alpha = 0{,}005\,504$		$\beta = 0{,}002\,26$	
t	ϑ beob.	ϑ berech.	Diff.	t	ϑ beob.	ϑ berech.	Diff.
163,6	0	0	—	163,6	0	0	—
158,7	13	12,8	+0,2	158,7	13	12,8	+0,2
153,8	27	26,9	+0,1	153,8	27	26,9	+0,1
148,8	43	42,8	+0,2	148,8	43	42,7	+0,3
143,9	60	60,2	−0,2	143,9	60	60,1	−0,1
138,9	80	80,3	−0,3	138,9	80	80,2	−0,2
134,0	103	103,0	±0,0	134,0	102	102,8	−0,8
129,0	129	130,0	−1,0	129,0	129	129,8	−0,8
124,0	161	162,5	−1,5	124,0	161	162,3	−1,3

2. Apparat II.

$p = 70$				$p = 10$			
$\alpha = 0{,}005\,595$		$\beta = 0{,}005\,25$		$\alpha = 0{,}005\,891\,5$		$\beta = 0{,}003\,34$	
t	ϑ beob.	ϑ berech.	Diff.	t	ϑ beob.	ϑ berech.	Diff.
161,7	0	0	—	161,7	0	0	—
156,6	11,5	11,6	−0,1	156,6	12	12,0	±0,0
151,5	25	24,5	+0,5	151,5	26	25,4	+0,6
146,4	39,5	39,0	+0,5	146,4	40,5	40,8	−0,3
141,3	55,5	55,6	−0,1	141,3	58	57,7	+0,3
136,3	74	74,3	−0,3	136,3	76	76,7	−0,7
131,2	97	96,7	+0,3	131,2	99	98,7	+0,3
126,2	122	123,0	−1,0	126,2	124	124,9	−0,9
121,2	154	156,1	−2,1	121,2	157	157,8	−0,8

Digitized by Google

$p = 1$ $\alpha = 0{,}005\,818\,4$ $\beta = 0{,}003\,34$

t	ϑ beob.	ϑ berech.	Diff.	t	ϑ beob.	ϑ berech.	Diff.
161,7	0	0	—	136,3	78	77,6	+0,4
156,6	12	12,2	−0,2	131,2	100,5	99,9	+0,6
151,5	26	25,7	+0,3	126,2	127,5	126,5	+1,0
146,4	41	41,3	−0,3	121,2	160	159,8	+0,2
141,3	58	58,4	−0,4				

Aus diesen Zahlen ergibt sich:

für den Apparat I $k_{100} = 0{,}000\,037\,49$,

„ „ „ II $k_{100} = 0{,}000\,037\,90$,

also im Mittel:

$$k_{100} = \mathbf{0{,}000\,037\,70}\ \frac{\text{gramm}}{\text{centim. secunde}}.$$

Daraus berechnet sich der Temperaturcoëfficient:

$$\gamma = \mathbf{0{,}0022},$$

der also auch bedeutend kleiner ist als der entsprechende Coëfficient bei der Reibung ($\gamma = 0{,}0033$).

Aus den oben angegebenen Gründen kann ich aber diesen Zahlen selbst keine grosse Sicherheit beilegen.

§ 8. Einfluss der Absorption der strahlenden Wärme auf die Beobachtungen.

Wenn in einer Substanz, die zwischen zwei unendlichen Ebenen von den Temperaturen u_1 und u_0 liegt, Wärme nur durch Leitung übergeführt wird, so ist die Temperaturerhöhung in einer Schicht von der Dicke dx im Abstand x von der Ebene u_1 gegeben durch:

$$\frac{du}{dt}\,dx = \frac{k}{\varrho\, C}\,\frac{d^2u}{dx^2}\,dx.$$

Viel complicirter wird die Gleichung, wenn die Substanz theilweise diatherman ist. Dann wird diese Schicht ausser dieser Temperaturerhöhung noch eine andere erhalten durch Absorption der strahlenden Wärme, und sie wird eine Temperaturerniedrigung erleiden durch eigene Emission. Der Zuwachs an Temperatur setzt sich zusammen 1) aus der Absorption der von den Wänden ausgestrahlten Wärme, 2) aus der Absorption der von jeder Schicht der Substanz ausgesendeten Wärme. Es seien Q_1 die von der Fläche u_1, Q_0 die von der Fläche u_0 ausgestrahlten Wärmemengen von

Digitized by Google

bestimmter Farbe λ. Es sind Q_1 und Q_0 Functionen von u_1, resp. u_0 und λ. Es sei α_λ die von einer Schicht von der Dicke 1 absorbirte Wärmemenge dieser Farbe, also $-\log(1-\alpha_\lambda)\,dx$ die von einer Schicht von der Dicke dx absorbirte Wärmemenge. Dann ist die Temperaturerhöhung in der Schicht dx im Abstand x durch die Strahlung von den Wänden:

$$-\sum_\lambda \frac{1}{\varrho C}\log(1-\alpha_\lambda)\,[(1-\alpha_\lambda)^x\,Q_1+(1-\alpha_\lambda)^{d-x}\,Q_0]\,dx.$$

Es sei ferner $\varepsilon_\lambda dy$ die von einer Schicht dy nach einer Seite ausgestrahlte Wärmemenge derselben Farbe, es ist dann die Temperaturerhöhung durch die innere Strahlung:

$$-\sum_\lambda \frac{1}{\varrho C}\log(1-\alpha_\lambda)dx\left[\int_0^x (1-\alpha_\lambda)^{x-y}\,\varepsilon_\lambda dy+\int_x^d (1-\alpha_\lambda)^{y-x}\,\varepsilon_\lambda dy\right].$$

Es ist die Temperaturerniedrigung durch Ausstrahlung $= 2/\varrho C.\,\varepsilon_\lambda dx$, wir haben also die Gleichung:

$$\frac{du}{dt}=\frac{k}{\varrho C}\frac{d^2u}{dx^2}-\left(\sum_\lambda \frac{\log(1-\alpha_\lambda)}{\varrho C}\left[1-\alpha_\lambda)^x\;Q_1+(1-\alpha_\lambda)^{d-x}\,Q^0\right.\right.$$
$$\left.\left.+\int_0^x (1-\alpha_\lambda)^{x-y}\,\varepsilon_\lambda dy+\int_x^d (1-\alpha_\lambda)^{y-x}\,\varepsilon_\lambda dy\right]\right)-\frac{2}{\varrho C}\sum_\lambda \varepsilon_\lambda.$$

Es sind darin α und ε Functionen von u, also auch Functionen des Ortes. Ohne auf eine nähere Discussion dieser Gleichung hier einzugehen, die späterer Untersuchung überlassen bleiben soll, kann man einen einfachen Schluss aus ihr ziehen. Da die von den beiden, der Schicht x unendlich benachbarten Schichten ausgesandten und von der Schicht x absorbirten Wärmemengen allein schon beinahe gleich sein werden der von der Schicht x ausgestrahlten Wärmemenge (da sie von denselben Farben sind), so wird der zu d^2u/dx^2 hinzutretende Ausdruck wesentlich positiv sein, d. h. im Falle stationärer Temperaturvertheilung wird $du/dx > 0$ sein.

Die Temperatur fällt nicht nach einer geraden Linie ab, sondern nach einer gegen die x-Axe concaven Curve.

In jedem Punkte ist die Temperatur infolge der Absorption eine höhere, als sie ohne Absorption sein würde.

Digitized by Google

Es wird also in einer bestimmten Zeit weniger Wärme übergeführt, d. h. der Leitungscoëfficient muss scheinbar zu klein sein.

Ausserdem wird natürlich die durch Strahlung von der Fläche u_1 in derselben Zeit abgegebene Wärmemenge kleiner, wenn das Gas absorbirt, als wenn es nicht absorbirt. Aus diesen beiden Gründen muss der aus den Beobachtungen sich ergebende Werth von k zu klein sein.

Nun ergeben meine Versuche mit Kohlensäure zwischen den Temperaturen 226 und 180° einen zu kleinen Werth von k. Eine exacte numerische Berechnung der Beobachtungen ist jedoch nicht möglich, weil die Abkühlungszeiten zu klein sind. Man erkennt indess die Abweichung bei der Kohlensäure sofort, wenn man die Strahlung nach der in § 6 benutzten Methode eliminirt und die Abkühlungszeiten durch Interpolation auf dasselbe Temperaturintervall 45—20° (die Temperatur des Bades gleich 0 gesetzt) bezieht. Man erhält so folgende Zahlen (aus App. I):

	0°	100°	182°
Wasserstoff . .	54″	49″	38″
Luft	347″	299″	279″
Kohlensäure . .	564″	460″	482″

Bei Wasserstoff und Luft nimmt also die Wärmeleitungsfähigkeit mit steigender Temperatur stetig zu, bei der Kohlensäure nimmt sie erst zu, dann scheinbar ab, ein Verhalten, welches durch die Absorption der strahlenden Wärme in der Kohlensäure[1]) seine volle Erklärung findet; denselben Gang zeigen die Beobachtungen am Apparat II. Bei Luft nimmt der Wärmeleitungscoëfficient zwischen 100 und 182° weniger zu als zwischen 0 und 100°. Dies kann davon herrühren, dass die Luft nicht von ihrer Kohlensäure befreit war. Beim Wasserstoff scheint γ mit steigender Temperatur erheblich zu wachsen.

Einige Versuche, die ich mit Quecksilberdampf angestellt habe, scheinen zu beweisen, dass derselbe die strahlende

1) Tyndall, Pogg. Ann. **113.** p. 1. 1861. Magnus, Pogg. Ann. **112.** p. 497. 1861.

Digitized by Google

Wärme sehr stark absorbirt; doch sind diese Versuche nicht sicher genug, um genauere Zahlen mitzutheilen.

Aus den angegebenen Ueberlegungen folgt, dass die Wärmeleitungsfähigkeit von absorbirenden Gasen und Dämpfen sich nach der Abkühlungsmethode nicht bestimmen lässt.

§ 9. Discussion der Resultate.

Die absoluten Werthe des Wärmeleitungsvermögens von Luft und Wasserstoff bei 0°, die oben gefunden wurden, stimmen ziemlich überein mit den von Kundt und Warburg gefundenen und beweisen, dass bei der Wärmeleitung die innere Energie der Molecüle nicht ins Spiel kommt. Die Werthe von Stefan und Winkelmann sind erheblich zu gross, wahrscheinlich weil die Form der Apparate nach Stefan eine genaue Bestimmung der absoluten Werthe nicht zulässt. Die relativen Werthe von k sind angenähert so, wie es die Theorie verlangt. Ein erheblicher Widerspruch liegt aber zwischen den von mir bestimmten Temperaturcoëfficienten und den von Winkelmann bestimmten vor. Die Zahlen von Winkelmann sind bedeutend grösser als die meinigen. Und doch lässt sich zeigen, dass die oben abgeleiteten Werthe von γ die grössten sind, die sich aus den Beobachtungen entnehmen lassen. Falls man Correctionen an ihnen anbringen will, so können diese den Werth von γ nur verkleinern, wodurch der Widerspruch mit Winkelmann noch grösser wird. Es lässt sich dies leicht z. B. an den Beobachtungen für Luft (Apparat I) zeigen, indem man die zur Berechnung von γ dienenden Grössen einzeln untersucht. Es ist:

$$100\,\gamma = \frac{(\alpha_{100} - \alpha_{s,100})\,C_{100}}{(\alpha_0 - \alpha_{s,0})\,C_0} - 1.$$

1) Die Strahlung kann nach der obigen Methode nur zu grosse Abkühlungsgeschwindigkeiten α_s geben, wenn noch Leitung durch das Gas vorhanden ist. Wenn also die Strahlung nicht ganz genau bestimmt ist, so werden die α_s und wird dadurch auch γ noch kleiner.

2) Die Beobachtungen der Wärmeleitung und Strahlung zusammen sind sicher auszuführen. Die Berechnung, die weniger sicher ist, gibt, wie Tabelle III und IV

Digitized by Google

zeigen, Werthe von α, die sich den Beobachtungen gut anschliessen. Doch sind die zurückberechneten Zeiten für die letzten Temperaturen immer etwas zu gross. Eine complicirtere Formel müsste daher noch grössere α ergeben. Dadurch würde aber γ noch kleiner werden.

3) Bei der Bestimmung der Wasserwerthe ist die Verringerung des Gewichtes des *Hg* in der Kugel bei höheren Temperaturen nicht berücksichtigt worden. Es ist auch nicht das Resultat der Winkelmann'schen[1]) Beobachtung benutzt worden, dass die specifische Wärme des *Hg* mit steigender Temperatur abnimmt. Berücksichtigt man diese beiden Verhältnisse, so wird C_{100} und dadurch auch γ noch kleiner.

Es bleibt also das Resultat bestehen, dass die Wärmeleitung der Luft sich höchstens proportional der Wurzel aus der absoluten Temperatur ändert. Ebenso sicher ist das Resultat für Wasserstoff. Bei der Kohlensäure kann ich wegen der Kleinheit der Differenzen und wegen des Einflusses der Absorption meine Zahlen nicht für ebenso sicher halten.

Der Grund der Differenzen zwischen den Werthen von Winkelmann und den meinigen liegt, wie ich vermuthe, theils in der Art und Weise der Winkelmann'schen Berechnung, theils und hauptsächlich in der bei Winkelmann nicht vermiedenen Leitung des Glases. Als Beweis dafür mögen folgende Punkte angeführt werden:

1) Die Winkelmann'schen Beobachtungen geben nicht die richtigen absoluten Werthe von k für 0^0 (resp. $7{,}5^0$). Berechnet man diese Werthe nach der Formel:

$$k_{7,5} = \frac{(r_2 - r_1)\, C}{4\pi r_1 r_2} (v - s)_{7,5},$$

wo alle auf der rechten Seite stehenden Grössen von Winkelmann angegeben sind[2]), so erhält man:

aus Apparat I $k_{7,5} = 0{,}000\,060\,47$
aus Apparat III $k_{7,5} = 0{,}000\,058\,95$,

1) Winkelmann, Pogg. Ann. **159.** p. 152. 1876.

2) Winkelmann, Pogg. Ann. **157.** p. 517. 531. 538. 1876 u. Wied. Ann. **1.** p. 69. 1877.

Digitized by Google

während Winkelmann selbst früher gefunden hatte:

$$k_{7,5} = 0{,}000\,052\,5,$$

und der richtige Werth ist $k_{7,5} = 0{,}000\,049$, also eine Differenz von 18%. Sind aber die absoluten Werthe von k nicht richtig, so hat man gar keine Schätzung über die Genauigkeit der Temperaturcoëfficienten.

2) Meine Beobachtungen, nach der Winkelmann'schen Methode berechnet, ergeben noch viel kleinere Temperaturcoëfficienten, als sie oben angegeben sind. Ich erhalte z. B. für den Apparat I:

$$A = \frac{V_{w,T} - V_{l,T}}{V_{w,t} - V_{l,t}} = 1{,}111,$$

und damit für den Temperaturcoëfficienten:

$$\gamma = \frac{A-1}{T - At} = 0{,}0012,$$

also weit weniger als die Hälfte des von Winkelmann gefundenen Werthes.

3) Die Glasleitung ist bei Winkelmann nicht vermieden. Während meine Apparate einen Stiel von 15 cm Länge hatten und nicht bis über die Einschmelzung, sondern nur bis zu der Mitte des Halses eingetaucht wurden, mussten bei den Winkelmann'schen Versuchen die Apparate vollständig in die Bäder eingetaucht werden. Dazu hatte der Stiel des Thermometers nur eine Länge von 0,4, resp. 1,2 cm. Berechnet man die Wärmemenge, welche durch das Glas z. B. bei dem Versuche mit Luft[1]) übergeführt wurde, indem man den absoluten Wärmeleitungscoëfficienten des Glases nach den Zahlen von Péclet[2]) berechnet, so findet man, dass durch das Glas etwa 10% der gesammten Wärmemenge übergeführt wird. (Den Querschnitt des Stiels setze ich dabei ebenso gross voraus, wie bei meinen Apparaten). Bei meinen Beobachtungen habe ich mich überzeugt, dass ein tieferes oder weniger tiefes Eintauchen auf die Abkühlungszeiten ohne Einfluss ist. Wie unregelmässig aber und wie wenig exact zu berechnen der Einfluss der Glasleitung ist, zeigen folgende Zahlen, die mit

1) Winkelmann, Pogg. Ann. **157.** p. 510. 1876.
2) Péclet, Traité de la chaleur. **1.** p. 290. Suppl. 105. 1843.

Digitized by Google

einem Apparat mit dickerem und kürzerem Stiel angestellt wurden. Die Zahlen unter I wurden erhalten, wenn der Apparat bis in die Mitte des Halses, die unter II, wenn er über die Einschmelzung eingetaucht war.

Wasserstoff p =	756	290	79	24	7,5	3,5
I	44	60,6	63,5	63	66	70
II	44	55,6	57	58	66	70,6

Aus diesen Gründen halte ich die Winkelmann'schen Zahlen für unrichtig.

Ferner zeigen die obigen Auseinandersetzungen über den Einfluss der Absorption, dass es unmöglich ist, mit Apparaten nach Dulong und Petit die Wärmeleitungsfähigkeit von Gasen und Dämpfen, welche die strahlende Wärme absorbiren, auf die gewöhnliche Weise zu bestimmen. Die so erhaltenen Zahlen für k müssen aus doppeltem Grunde zu klein sein. In der That geben die Versuche von Winkelmann[1]) für alle absorbirenden Substanzen zu kleine Werthe, wie die folgenden Zahlen beweisen, die aus der Zusammenstellung von O. E. Meyer[2]) entnommen sind.

	berechnet	beobachtet
N_2O	0,000 0425	0,000 0363
CH_4	829	647
C_2H_4	542	414

Ebenso werden die von Winkelmann[3]) gefundenen Werthe von Alkoholdampf, Ammoniak, Aether und nach den neuen Versuchen von Tyndall[4]) und Röntgen[5]) auch von Wasserdampf alle zu kleine Werthe ergeben. Für Schwefelkohlenstoff ist nachgewiesen, dass sein Dampf die strahlende Wärme wenig absorbirt. Es wäre von Interesse, Reibung und Wärmeleitung desselben zu bestimmen, um zu sehen, ob auch bei diesem complicirten Molecül die innere Energie zu der Wärmeleitung nichts beiträgt.

1) Winkelmann, Pogg. Ann. **156.** p. 527. 1875.
2) O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase. p. 194.
3) Winkelmann, Pogg. Ann. **159.** p. 186. 1876.
4) Tyndall, Proc. Roy. Soc. Febr. 1881.
5) Röntgen, Ber. der Oberhess. Ges. f. Natur- u. Heilkunde. **20.** p. 52. 1881.

Digitized by Google

Die Temperaturcoëfficienten aller dieser absorbirenden Gase und Dämpfe, für welche Winkelmann zum Theil enorm grosse Werthe erhält (für Alkohol z. B. $\gamma = 0{,}00615$), müssen, wie man aus einer Discussion der ihm zur Berechnung dienenden Formel leicht erkennt, in Wirklichkeit viel kleiner sein. Ausserdem geht auch in diese die Glasleitung ein, die die Resultate unrichtig macht.

Ebenso lässt es sich durch Absorption erklären, dass Winkelmann[1]) beim Aethylen gefunden hat, dass dasselbe bei niederem Druck die Wärme besser leitet als bei höherem. In der That wächst die absorbirte Wärmemenge mit der Dichte, und es ist also die scheinbare Leitungsfähigkeit bei höheren Drucken caeteris paribus eine kleinere als bei niederen Drucken. Der Unterschied von $^1/_3\,\%$, den Winkelmann dabei gefunden hat, lässt sich vollkommen dadurch erklären.

Es scheint mir nach den bisherigen Auseinandersetzungen bewiesen zu sein, dass wir richtige Werthe für die Wärmeleitung mit unseren jetzigen Methoden nur für diejenigen Gase und Dämpfe erhalten können, welche bei den angewendeten Temperaturen die strahlende Wärme nicht absorbiren. Aber auch für die Gase, wie Luft und Wasserstoff, ist die Methode der Abkühlung keine gute, da die Strahlung und die Abhängigkeit der Wärmeleitung von der Temperatur eine genauere Bestimmung, als sie in der vorliegenden Arbeit gegeben ist, unmöglich machen. Es müssen neue Methoden benutzt werden, welche von diesen Mängeln frei sind. Ich glaube, dass die Schallgeschwindigkeit in engen Röhren, welche, wie Kundt[2]) bemerkt, wahrscheinlich durch die Wärmeleitung modificirt wird, eine vortheilhafte Methode zur Bestimmung der Wärmeleitung geben wird. Dazu müsste aber die Theorie der Versuche noch weiter gefördert sein, da die Kirchhoff'sche[3]) Behandlung derselben die Erscheinungen nicht völlig wiedergibt.

1) Winkelmann, Wied. Ann. **11.** p. 474. 1880.
2) Kundt, Pogg. Ann. **135.** p. 543. 1868.
3) Kirchhoff, Pogg. Ann. **134.** p. 177. 1868.

Digitized by Google

Für die Gastheorie gibt die vorliegende Untersuchung hauptsächlich folgende Resultate:

1) Die Wärmeleitung besteht bei den Gasen, Luft, Wasserstoff und (bei niederen Temperaturen) auch Kohlensäure in der Uebertragung von nur progressiver Energie. Die intramoleculare Energie trägt nur unmessbar wenig zur Wärmeleitung bei. Die Molecüle verhalten sich also bei der Wärmeleitung wie materielle Punkte.

2) Die Abhängigkeit der Wärmeleitung von der Temperatur ergibt sich aus den Versuchen angenähert so, wie es die Clausius'sche Theorie verlangt. Falls Abweichungen von derselben vorhanden sind, so können diese nur derart sein, dass die Wärmeleitung sich noch langsamer ändert als nach der Wurzel aus der absoluten Temperatur.

3) Alle Resultate für Gase und Dämpfe, welche Abweichungen von den aus der Theorie berechneten Werthen ergeben, sind nicht beweiskräftig, da sie nur die scheinbare Wärmeleitungsfähigkeit infolge der Absorption der strahlenden Wärme ergaben.

4) Die Abweichung des Temperaturcoëfficienten der Reibung von dem aus der Theorie berechneten kann ihren Grund nicht oder nicht allein in der Abnahme des Moleculardurchmessers mit steigender Temperatur haben. Es ist vielmehr eine andere Erklärung für diese Thatsache zu suchen.

Phys. Inst. der Univ. Strassburg i. E., März 1881.

V. *Zu den bisherigen Beobachtungen der Ausdehnung des Wassers durch die Wärme; von Paul Volkmann.*

(Mittheilungen aus dem math.-physikal. Inst. in Königsberg i. Pr. Nr. 4).

Seitdem Miller in seiner Abhandlung über das englische Pfund[1]) die damals bekannten und besten Beobachtungen über die Ausdehnung des Wassers durch die Wärme dis-

1) Miller, Phil. Trans. **146**. p. 788. 1856.

Digitized by Google

cutirt und unter Benutzung des von Regnault gefundenen Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers reducirt hat, ist nicht allein eine ganze Reihe neuer Beobachtungen über die Ausdehnung des Wassers angestellt worden, sondern es hat sich auch nach genauerer Berechnung der Regnault'schen Beobachtungen über die absolute Ausdehnung des Quecksilbers ein nicht unerheblich grösserer Werth für den Ausdehnungscoëfficienten desselben ergeben.

Die Beobachtungen von Regnault wurden von Bosscha[1]) nach der Formel $V_t = V_0 e^{\alpha t}$, von Wüllner[2]) und Levy[3]) nach der Formel $V_t = V_0(1 + at + bt^2 + ct^3)$ neu berechnet. Bosscha und Wüllner legten dabei jedem Beobachtungsresultate, welches sich als Mittel aus zwei bis sechs Einzelmessungen ergibt, dasselbe Gewicht, Levy ein der Anzahl der Einzelmessungen proportionales Gewicht bei. Die Ausdehnung des Quecksilbers von 0 bis 100° ist nach:

Regnault	0,018 153	Wüllner	0,018 253
Bosscha	0,018 241	Levy	0,018 207

Diese Werthe geben ein Bild davon, wie weit genau die Ausdehnung des Quecksilbers für 0 bis 100° bekannt ist. Zu dieser Unsicherheit tritt noch eine andere, wo denn die Höhe der communicirenden Röhren beginnt. Regnault rechnet bei der ersten Anordnung des Beobachtungsapparates dieselbe von der unteren Kante, Bosscha und die späteren unter der Annahme stattfindender Strömungen von der Axe der oberen horizontalen Röhre. Dadurch werden die obigen Zahlenwerthe noch um zwei Einheiten in der fünften Decimale zweifelhaft.

Die Unsicherheit in der Kenntniss der absoluten Ausdehnung des Quecksilbers überträgt sich auf die Bestimmung der Ausdehnung des Wassers durch die dilatometrische Methode. Wir werden jedoch bei der Vergleichung der besten

1) Bosscha, Pogg. Ann. Ergbd. **5.** p. 276. 1871.

2) Wüllner, Pogg. Ann. **153.** p. 440. 1874 u. Lehrb. d. Experim.-Phys. **3.** p. 66. 1875.

3) Levy, Ueber die Ausdehnung des Quecksilbers. Inaug.-Diss. Halle 1881.

Digitized by Google

Beobachtungen über die Ausdehnung des Wassers eine etwas grössere Abweichung finden, als sie durch die Unsicherheit in der Kenntniss der absoluten Ausdehnung des Quecksilbers bedingt ist.

Nach dem Gesagten erscheint es bei der Wichtigkeit des Gegenstandes geboten 1) von neuem in die Discussion der bisher anerkannten Beobachtungen der Ausdehnung des Wassers zu treten und 2) etwa den von Levy neu berechneten Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers bei der Reduction der Beobachtungen zu berücksichtigen.

Die Ausdehnung des Wassers ist nach zwei Methoden untersucht worden. Nach der einen, der hydrostatischen, wurde derselbe Körper in Wasser von verschiedenen Temperaturen gewogen; der Gewichtsverlust des Körpers ist dann gleich dem Gewicht des von dem Körper verdrängten Wassers. Bezeichnen wir denselben bei 0^0 mit g, bei t^0 mit g_t, dann ist das Volumen des Wassers bei t^0, bezogen auf das bei 0^0 als Einheit:

$$\frac{g}{g_t}(1 + kt).$$

Hierin bedeutet k den Ausdehnungscoëfficienten des Körpers. Die Reduction der Volumina auf 4^0 als Einheit wird meist erst später vorgenommen, nachdem die Volumina auf 0^0 als Einheit von Grad zu Grad berechnet sind.

Diese Methode ist von Hällström[1]), Hagen[2]) und Matthiessen[3]) angewandt worden. Alle drei wandten als Körper Glas an. Sie bestimmten den linearen Ausdehnungscoëfficienten durch Beobachtung und berechneten daraus durch Multiplication mit 3 den cubischen Ausdehnungscoëfficienten. Gegen dieses Verfahren, bei Glas aus dem linearen Ausdehnungscoëfficienten auf den cubischen zu schliessen, hat Regnault[4]) Einwände erhoben. Indem man derselben Glassorte verschiedene Formen gebe, leide die Homogenität des Glases, und die Ausdehnung desselben dürfte daher in

1) Hällström, Pogg. Ann. **1.** p. 129. 1824.
2) Hagen, Berl. Ber. p. 1. 1855.
3) Matthiessen, Pogg. Ann. **128.** p. 512. 1866.
4) Regnault, Mém. de l'acad. de France. **21.** p. 274. 1847.

Digitized by Google

verschiedenen Richtungen verschieden sein; sodann bedürfe es noch Beobachtungen zur Prüfung der Annahme, dass die Ausdehnung einer Glashülle sich ebenso verhielte, wie die einer continuirlichen Glasmasse — der moleculare Zustand könnte in beiden Fällen ein anderer sein. Regnault führt an dieser Stelle keine Beobachtungen auf, an einer anderen Stelle[1]) weist er die Ableitung des cubischen Ausdehnungscoëfficienten aus dem linearen damit zurück, dass er aus Beobachtungen schliesst, selbst dieselbe Glassorte besitze nicht gleichen cubischen Ausdehnungscoëfficienten, je nachdem sie Röhrenform hat oder zu Kugeln von verschiedener Grösse ausgeblasen ist. Regnault zeigt aber auch, dass die Ausdehnung eines und desselben Glasapparates (Röhre) zwischen denselben Temperaturgrenzen nicht immer dieselbe ist (es variirt 100 *k* im Maximum um 0,00005) und macht dazu die richtige Bemerkung, dass diese Unregelmässigkeiten es sind, welche die Verschiebung der festen Punkte bei Thermometern bewirken. Dieses Verhalten des Glases ist durch eine Arbeit von Pernet[2]) genauer untersucht, eine Arbeit, deren ich bereits bei einer anderen[3]) Gelegenheit gedacht habe. Aus den Beobachtungen von Pernet an Thermometern aus gewöhnlichem Glase lassen sich schon die Bemerkungen folgern, welche Crafts[4]) neuerdings gemacht hat, dass nach vorangegangener Erwärmung die Ausdehnung des Glases im allgemeinen kleiner sei, als vor derselben. In Betreff der Regnault'schen Beobachtungen, welche nicht lange nach Anfertigung der Ballons aus den Röhren angestellt sein dürften, trifft diese Bemerkung für leicht schmelzbares Glas zu, für schwerschmelzbare Sorten verhält es sich gerade umgekehrt.

Nach dem Bisherigen muss der Regnault'sche Einwand gegen die Ableitung des cubischen Ausdehnungscoëfficienten aus dem linearen bei Glas als zweifelhaft und eine darauf

1) Regnault, Pogg. Ann. **55.** p. 584. 1842.

2) Pernet, Ueber die Nullpunktsdepressionen der Normalthermometer. Inaug.-Diss. Breslau 1875.

3) Volkmann, Wied. Ann. **13.** p. 210. 1881.

4) Crafts, Compt. rend. **91.** p. 371. 414. 576. 1880.

Digitized by Google

bezügliche Beobachtung als wünschenswerth erscheinen: Ich habe an einem Glasrohre gleichzeitig die lineare und cubische Ausdehnung zu messen versucht. Das Glasrohr wurde an einem Ende geschlossen, an dem anderen in eine feine Spitze ausgezogen, mit Quecksilber gefüllt und ausgekocht. Die Beobachtung wurde mit einem Apparate ausgeführt, der nach Angabe des Hrn. Prof. Voigt für das hiesige mathem.-physikalische Institut zur Bestimmung des linearen Ausdehnungscoëfficienten von Stäben aus verschiedenen Metalllegirungen angefertigt war.

Ich sehe von einer Beschreibung desselben ab, da ich die Beobachtungen nur als vorläufige gelten lassen möchte; hier nur soviel, dass das Glasrohr seiner ganzen Länge nach mit Ausnahme der ausgezogenen Spitze constanten verschiedenen Temperaturen ausgesetzt wurde, und dass die Mikroskope, mit denen die lineare Ausdehnung gemessen wurde, auf einem eigens construirten Comparator in bekanntem Abstand voneinander gehalten wurden.

Bezeichnen wir mit l_1 den Abstand der angebrachten Marken, deren Verrückung durch die Mikroskope gemessen wurde, bei $t_1{}^0$ C.; mit Δ die Verrückung der Marken bei $t_2{}^0$, so ergibt sich der lineare Ausdehnungscoëfficient α aus:

$$1 + \frac{\Delta}{l_1} = \frac{1 + \alpha t_2}{1 + \alpha t_1}.$$

Bezeichnen wir analog mit p_1 das Gewicht des in dem Rohr enthaltenen Quecksilbers bei $t_1{}^0$ C., mit Δ das Gewicht des bei $t_2{}^0$ C. austretenden Quecksilbers, mit q den Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers, so ergibt sich der cubische Ausdehnungscoëfficient k aus:

$$\left(1 - \frac{\Delta}{p_1}\right)\frac{1 + q t_2}{1 + q t_1} = \frac{1 + k t_2}{1 + k t_1}.$$

Der lineare Ausdehnungscoëfficient des untersuchten Glasrohres α ergab sich aus folgenden Beobachtungen:

$l_1 = 906$ mm, $t_1 = 14{,}95^0$, $t_2 = 99{,}75^0$, $\Delta = 0{,}676$ mm,
$l_1 = 906$ mm, $t_1 = 14{,}7\ ^0$, $t_2 = 99{,}85^0$, $\Delta = 0{,}679$ mm.

Es bestimmt sich α im Mittel daraus $= 0{,}000\,008\,82$. Das Dreifache desselben ist also $0{,}000\,026\,5$.

Digitized by Google

Die obere Temperatur t_2 konnte durch einen Dampfkessel recht constant erhalten werden. Zur Herstellung der unteren Temperatur t_1 wurde die Wasserleitung der Stadt benutzt; jedoch wechselte die Temperatur derselben zu bedeutend, sodass oft die Thermometer an den beiden Enden des Glasrohres um 1^0 differirten, überhaupt ein Schluss von den Thermometern auf die Temperatur des Glasrohres unsicher war. Aus diesem Grunde möchte ich den Beobachtungen noch keine endgültige Bedeutung beilegen.

Gleichzeitig mit den obigen Beobachtungen wurden zur Bestimmung des cubischen Ausdehnungscoëfficienten desselben Glasrohres folgende Daten gewonnen:

$$p_1 = 256{,}5 \text{ g}, \quad t_1 = 14{,}7\ ^0, \quad t_2 = 99{,}75^0, \quad \Delta = 3{,}326 \text{ g},$$
$$p_1 = 256{,}5 \text{ g}, \quad t_1 = 15{,}05^0, \quad t_2 = 99{,}85^0, \quad \Delta = 3{,}320 \text{ g}.$$

Bei der Angabe von p_1 ist bereits das Gewicht der im capillaren Rohre in freier Luft befindlichen Quecksilbermenge in Abzug gebracht.

Der cubische Ausdehnungscoëfficient des Glasrohres bestimmt sich dann, je nach den verschiedenen Werthen über die Ausdehnung des Quecksilbers von Regnault, Wüllner, Levy:

0,000 026 6,	0,000 027 4,	0,000 027 0,
0,000 026 4,	0,000 027 2,	0,000 026 8.

Diese Zahlenwerthe für die cubische Ausdehnung des Glasstabes zeigen, dass, so lange die Ausdehnung des Quecksilbers nicht mit grösserer Sicherheit bekannt ist, so lange überhaupt die Frage nach dem Zusammenhang des linearen und cubischen Ausdehnungscoëfficienten bei Glas endgültig nicht entschieden werden dürfte. Soviel zeigt jedoch schon jetzt die Vergleichung des dreifachen linearen Ausdehnungscoëfficienten 0,000 026 5 mit den obigen Zahlenwerthen, dass, wenn überhaupt ein Unterschied vorhanden, er jedenfalls kleiner ist, als sich ihn Regnault vorgestellt hat.

Ich komme nun zur Besprechung der nach der hydrostatischen Methode angestellten Beobachtungen über die Ausdehnung des Wassers.

Digitized by Google

Hällström[1]) liess sich aus derselben Glasmasse eine Röhre und eine Kugel verfertigen. Mit der Kugel wurden die Wägungen ausgeführt, an der Röhre aus Beobachtungen zwischen $+3$ und $+30^0$ der lineare Ausdehnungscoëfficient bestimmt. Auf den von allen sonstigen Beobachtungen abweichenden Ausdehnungscoëfficienten, insbesondere auf die Grösse des Coëfficienten des quadratischen Gliedes, ist schon vielfach aufmerksam gemacht. Hällström wandte zur Bestimmung desselben ein „dünnes" Rohr von über 4 Fuss Länge an, und zwar wurde dasselbe mittelst einer Feder gegen eine feste Wand gedrückt. Eine infolge des Druckes der Feder eingetretene Biegung des dünnen Rohres ist vielleicht die Ursache des abweichenden Werthes für den Ausdehnungscoëfficienten; wenigstens musste die Feder im Sinne einer Verkürzung wirken, wodurch die Ausdehnung der Röhre zwischen 0 und 30^0 zu klein erhalten wurde. Infolge davon werden auch die Volumenwerthe der Gewichtseinheit Wasser von ihm kleiner, als von anderen Beobachtern gefunden und können daher nicht aufrecht erhalten werden.

Hagen[2]) liess, um sicher dieselbe Glasmasse zu haben, aus demselben Rohr, von dem er den linearen Ausdehnungscoëfficienten bestimmt hatte, die Kugel blasen. Das Rohr wurde dadurch verschiedenen Temperaturen ausgesetzt, indem Wasser von möglichst constanter Temperatur dasselbe durchströmte. Hagen nahm dann die Temperatur des Wassers für die des ganzen Rohres an. Inwiefern dies richtig ist, lässt sich aus der Differentialgleichung:

$$\frac{d^2\vartheta}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{d\vartheta}{dr} = o$$

ersehen. Es bestimmt sich die Temperatur von der der umgebenden Luft an gerechnet für jede Stelle des Rohres als Function von r zu:

$$\vartheta = \vartheta_i\left(1 - \frac{h \log \frac{r}{R_1}}{\frac{k}{R} + h \log \frac{R}{R_1}}\right).$$

1) Hällström, Pogg. Ann. 1. p. 149. 1824.
2) Hagen, Berl. Ber. p. 1. 1855.

Digitized by Google

Hierin bedeutet ϑ_i die innere Temperatur des durchströmenden Wassers, R den äusseren, R_1 den inneren Radius des Rohres, h das Ausstrahlungs-, k das Leitungsvermögen der Röhrensubstanz. Die mittlere Temperatur der Röhre ergibt sich hiernach:

$$\vartheta_m = \frac{1}{R - R_1} \int_{R_1}^{R} \vartheta \, dr = \vartheta_i \left(1 - \frac{h R \log \frac{R}{R_1}}{\frac{k}{R} + h \log \frac{R}{R_1}} \cdot \frac{1}{R - R_1} \right).$$

Diese mittlere Temperatur wäre richtiger für die Temperatur des Rohres zu nehmen. Das Rohr bei Hagen, aus dem die Kugel geblasen wurde, hatte die Radien: $R = 1$ cm, $R_1 = 0{,}7$ cm. Es ist da:

$$\vartheta_m = \vartheta_i \left(1 - \frac{1{,}2}{\frac{k}{h} + 0{,}3} \right).$$

Der Quotient k/h bestimmt sich nach den Beobachtungen von H. Weber bei Eisen zu 451, bei Neusilber zu 266 [cm]. Für Glas sind mir keine Bestimmungen von k/h bekannt, es ist jedoch anzunehmen, dass für Glas k/h wesentlich kleiner ist, als für Metalle. Die von Hagen angegebenen Ausdehnungscoëfficienten wären jedenfalls zu vergrössern. Die Wägungen im Wasser werden ferner nicht lange nach Herstellung der Kugel aus der Röhre vorgenommen sein; der Ausdehnungscoëfficient würde nach den früheren Bemerkungen dann zu verkleinern sein.

So gross nach alle diesem die Unsicherheit in der Bestimmung der Ausdehnung des Glasballons ist, so wird die Vergleichung der von Hagen erhaltenen Wasservolumina mit denen anderer Beobachter die Entscheidung für die Beibehaltung der Hagen'schen Zahlenwerthe bieten. Es zeigt sich nun eine genügende Uebereinstimmung mit anderen Beobachtungen; die beiden angegebenen Fehlerquellen in der Bestimmung der Ausdehnung des Glases, die in entgegengesetztem Sinne wirken, scheinen sich demnach aufgehoben zu haben. Die von Hagen aufgestellten Werthe für die Wasservolumina werden vermöge der grossen Anzahl von 192 Beobachtungen dazu dienen, bei der Aufstellung der

Digitized by Google

mittleren Zahlenwerthe für die Wasservolumina bei verschiedenen Temperaturen eine ausgleichende Rolle zu spielen. Die bei über 90° angegebenen Werthe der Wasservolumina erscheinen zu niedrig. Als Grund dafür führt schon Matthiessen an, dass bei hohen Temperaturen Hagen keine besondere Vorsichtsmaassregel nahm, um die Condensation des Dampfes auf der Oberfläche des Platindrahtes zu hindern, an dem die Glaskugel aufgehängt war.

Matthiessen[1]) bestimmte an einem dicken Glasstabe zunächst den linearen Ausdehnungscoëfficienten (dabei wurden Nachwirkungsdilatationen[2]) des Glases wahrgenommen). Sodann wurden von dem Glasstab Stücke abgeschnitten, um mit ihnen die Wägungen in Wasser von verschiedenen Temperaturen auszuführen. Bei diesem Verfahren erscheint die Ableitung des cubischen Ausdehnungscoëfficienten aus dem linearen am wenigsten angreifbar. Andererseits ist zu bemerken, dass sich ein massives Glasstück weniger für die Untersuchung der Ausdehnung des Wassers eignet, als eine hohle Glaskugel, indem jenes nicht so schnell die Temperatur der umgebenden Flüssigkeit annehmen wird. Auch erscheint die Grösse der in Anwendung gekommenen Glasstücke (15 ccm) für den vorliegenden Zweck zu gering. Die Kugel von Hagen nahm den Raum von 130 ccm ein.

Matthiessen theilt drei Versuchsreihen mit, jede an einem anderen Glasstück angestellt. Er gibt den Vortheil auf, Wägungen bei 0° vorzunehmen, indem diese Temperatur sich am leichtesten constant herstellen lässt, woher es sich auch empfiehlt, zunächst das Volumen bei 0° als Einheit zu Grunde zu legen. Er bezieht die Volumina von vornherein auf 4°, hat aber nur in der ersten Versuchsreihe eine Wägung bei 4° vorgenommen. Um die zwei letzten Versuchsreihen zu verwerthen, bleibt ihm nichts anderes übrig, als aus den fünf ersten Beobachtungen der ersten Reihe das Volumen der Gewichtseinheit Wasser für jede erste Beobachtung der beiden anderen Reihen zu berechnen. Dadurch

1) Matthiessen, Pogg. Ann. **128.** p. 512. 1866.
2) l. c. p. 521.

Digitized by Google

aber wird jenen fünf Beobachtungen der ersten Reihe ein zu bedeutender Einfluss eingeräumt. So dürfte denn bei der Berechnung der Ausdehnung des Wassers eigentlich nur die erste Reihe in Betracht kommen, welche aber zur Aufstellung einer Tabelle zu wenig Daten enthält; es liegen z. B. zwischen den Temperaturen 4 und 20° nur drei Beobachtungen vor.

Matthiessen stellt für alle drei Beobachtungsreihen zwei Interpolationsformeln auf. Bei der Berechnung der ersten für Temperaturen zwischen 4 und 32° unterdrückt er die Beobachtungen bei 19,75 und 20,90°, da sich, wie er sagt, „durch vorausgegangene Berechnung ihre Fehlerhaftigkeit unzweifelhaft herausgestellt hatte“. Es sind dies gerade zwei Beobachtungen, welche sich den von anderen Beobachtern gefundenen Werthen am meisten anschliessen; die von Matthiessen angegebenen Volumina zwischen 10 und 34° fallen nämlich bedeutend höher aus, als sämmtliche von anderen Beobachtern gefundenen Werthe. Eine neue Berechnung der Beobachtungen von Matthiessen, ohne irgend eine auszuschliessen, hat unter Zugrundelegung der Miller'schen Form $\log V_t = a(t-3{,}94)^2 + b(t-3{,}94)^3$ Hr. Studiosus Valentin ausgeführt, jedoch bleiben auch hier die Werthe zwischen 10 und 30° zu hoch. Ich kann einen Grund zu dieser Abweichung nur in der Kleinheit der Glasstücke, sowie in der geringen Anzahl der in Betracht kommenden Beobachtungen sehen. Bei höheren Temperaturen ist die Ausdehnung des Wassers regelmässiger. Hier genügen weniger Beobachtungen, demgemäss ergeben sich auch hier die Matthiessen'schen Beobachtungen in besserer Uebereinstimmung mit anderen.

Die zweite Methode, nach der die Ausdehnung des Wassers durch die Wärme bestimmt ist, die dilatometrische, besteht in der Beobachtung der scheinbaren Ausdehnung des Wassers in einem Dilatometer. Das wahre Volumen des Wassers bei t^0, bezogen auf das bei 0° als Einheit, ergibt sich nach drei Arten der Beobachtung:

$$1.\ \frac{(V+v)(1+kt)}{V}, \qquad 2.\ \frac{(V+v)(1+kt)}{P}, \qquad 3.\ \frac{P_0(1+kt)}{P_t}.$$

Digitized by Google

Hierin bedeutet V das Volumen des in dem Dilatometer enthaltenen Wassers bei 0^0, v die Anzahl Theilstriche, um welche sich das Wasser bei t^0 scheinbar ausdehnt, P das Gewicht des eingeschlossenen Wassers, P_0 und P_t die Gewichte des Wassers bei 0^0 und t^0 bis zu derselben Marke, endlich k den cubischen Ausdehnungscoëfficienten des Dilatometers.

Bei den Methoden 1 und 2 werden die Volumina durch Auswägung mit Quecksilber bestimmt. Ein Vortheil der Methode 1 und 3 ist, dass nur die Verhältnisse der Volumina, resp. der Gewichte vorkommen. Die Methode 2 setzt das specifische Gewicht des Quecksilbers und mithin die Dichtigkeit des Wassers bei 0^0 als bekannt voraus.

Der cubische Ausdehnungscoëfficient des Glases wird durch die Beobachtung der scheinbaren (Δ_t) und der Kenntniss der absoluten Ausdehnung des Quecksilbers (δ_t) bestimmt. Es ist:

$$\delta_t = \Delta_t + k_t + k_t \Delta_t.$$

Die meisten Beobachter setzten das Dilatometer mit Quecksilber gefüllt nur den Temperaturen 0 und 100^0 aus. Rossetti[1]) hat dagegen eingewandt, dass man die Ausdehnung des Glases nicht linear mit der Temperatur setzen dürfe. Er hat bei seinen Beobachtungen die Ausdehnung der Dilatometer von 25 zu 25^0 bestimmt. Rechnet man die von ihm gefundenen Ausdehnungscoëfficienten unter Zugrundelegung der von Levy angegebenen Werthe für die Ausdehnung des Quecksilbers um, so fällt der Einwurf fort. Es bestimmen sich die Ausdehnungscoëfficienten:

	Rossetti	Levy
0 — 25	0,000 024 8	0,000 026 5
0 — 50	0,000 025 1	0,000 026 4
0 — 70	0,000 025 4	0,000 026 3
0 — 100	0,000 026 2	0,000 026 7

Endlich zeigen die Beobachtungen der linearen Ausdehnung des Glases von Hagen und Matthiessen, dass die Annahme einer linearen Function der Temperatur für die

1) Rossetti, Pogg. Ann. Ergbd. 5. p. 259. 1871.

Digitized by Google

Ausdehnung zwischen 0 und 100° zu dem vorliegenden Zweck ausreichend ist.

Despretz[1]) hat seine Beobachtungen nach dem ersten Verfahren mit mehreren Dilatometern angestellt, er gibt aber nur einen Werth für den cubischen Ausdehnungscoëfficienten des Glases[2]) an. Es geht daraus hervor, dass nicht für jedes Dilatometer der cubische Ausdehnungscoëfficient bestimmt wurde, wie es alle späteren Beobachter gethan haben. Aus der Vergleichung der mit vier Instrumenten beobachteten Volumina[3]) ergibt sich denn auch, dass z. B. dem Dilatometer der ersten Reihe ein grösserer Ausdehnungscoëfficient zukommen dürfte als dem Dilatometer der vierten Reihe. Aus diesem Grunde kann den Beobachtungen von Despretz nicht das Gewicht beigelegt werden, wie den späteren. Zwar heben spätere Beobachter, wie Matthiessen, die Uebereinstimmung ihrer Werthe mit denen von Despretz gerade hervor, ohne jedoch zu bedenken, dass seinen Bestimmungen noch der alte Dulong-Petit'sche Werth der Ausdehnung des Quecksilbers zu Grunde lag. In Wahrheit ergeben die Depretz'schen Beobachtungen im Vergleich zu anderen alle zu grosse Volumina.

Sehr zahlreich sind die Beobachtungen von Pierre[4]) nach dem ersten Verfahren. Er wandte drei Dilatometer an und bestimmte für jedes den Ausdehnungscoëfficienten des Glases. Es sind der Untersuchung der Ausdehnung des Wassers zwischen 0 und 100° acht Beobachtungsreihen gewidmet, und die genaue Berechnung derselben durch Frankenheim[5]) zeigt, wie gut die Reihen in sich stimmen. Dagegen gelang es Frankenheim nicht, für grössere Intervalle, wie z. B. Kopp es gethan hat, Interpolationsformeln aufzustellen. Man könnte geneigt sein, dies auf constante Fehler zurückzuführen, die den einzelnen Beobachtungsreihen anhaften. Eine Vergleichung der Pierre'schen Werthe mit anderen zeigt mit Ausnahme der Volumina für 20—50° (entsprechend

1) Despretz, Ann. de chim et de phys. **70.** p. 5. 1839.
2) l. c. p. 15. 3) l. c. p. 19—23.
4) Pierre, Ann. de chim. et de phys. (3) **15.** p. 325. 1845.
5) Frankenheim, Pogg. Ann. **86.** p. 451. 1852.

Digitized by Google

der siebenten Reihe von Pierre) grössere Zahlenwerthe, als es dem Mittel aus den besten Beobachtungen entspricht. Es mag dies daher rühren, dass mit den drei Dilatometern nicht, wie bei Kopp, das ganze Intervall von 0—100° gleichmässig untersucht wurde, sondern mit jedem nur kleinere Intervalle, dabei konnten dann Fehler in der Bestimmung der Ausdehnung des Glases einen grösseren Einfluss gewinnen. Unentschieden bleibt auch aus der Darstellung, ob für jedes Dilatometer das Volumen des Wassers bei 0° bestimmt oder ob, wie bei Matthiessen, die Reihen aufeinander bezogen wurden. Die meisten Beobachter sind der Ansicht, dass die Pierre'schen Beobachtungen für höhere Temperaturen (von 50° an) zu grosse Volumina geben. — Endlich will ich noch auf einen mir nicht unwesentlich erscheinenden Unterschied der Beobachtungsart aufmerksam machen. Alle anderen beobachteten mit offenen Dilatometern, Pierre schmolz während des Auskochens das Dilatometer zu, sodass also der Raum über der Flüssigkeit luftleer war.

Mit sehr grosser Sorgfalt sind die Beobachtungen von Kopp[1]) gleichfalls nach dem ersten Verfahren an drei Dilatometern angestellt. Vergleicht man die beobachteten und berechneten Werthe der Volumina Wasser bei den einzelnen Dilatometern, so ist die Differenz der Werthe bei *B* überwiegend negativ, bei *C* überwiegend positiv, *D* nimmt eine mittlere Stellung ein. Demnach scheint der Ausdehnungscoëfficient des Dilatometers *B* zu klein, von *C* zu gross bestimmt zu sein. Eine solche Vergleichung zeigt, wie wichtig es ist, bei derartigen Untersuchungen mehrere Apparate zu benutzen, und wie vortheilhaft die Beobachtungen von Kopp sich dadurch z. B. von denen von Hagen unterscheiden. Aehnliche Bemerkungen, wie hier bei Kopp, kann man auch bei Matthiessen an den mit drei verschiedenen Glasstücken angestellten Beobachtungsreihen machen.

Die Beobachtungen von Jolly[2]) beruhen auf einer Verbindung des mit 1. und 3. bezeichneten Verfahrens. Zur leich-

1) Kopp, Pogg. Ann. **72.** p. 1. 1847.
2) Jolly, Ber. d. Acad. zu München. p. 141. 1864.

Digitized by Google

teren Füllung und Reinigung waren die Dilatometer auseinander zu nehmen. Die Röhre war in den Hals der Kugel eingeschliffen, und zwar wurde zu den Beobachtungen das Ende der Röhre schwach eingefettet. Wenn dadurch auch einer der Uebelstände vermieden wird, die Mendelejeff[1]) bei Gelegenheit der Beschreibung von Pyknometern hervorgehoben hat, darauf beruhend, dass die Flüssigkeit vermöge des Ueberdrucks um die eingeschliffene Stelle austritt, so bleibt der andere bestehen, dass das Volumen des Gefässes durch die Lage der eingeschliffenen Röhre bestimmt wird, die nicht immer ganz dieselbe Stellung einnimmt. Insbesondere wird bei verschiedenen Temperaturen die Tiefe, bis zu der die Röhre in den Hals der Kugel gesteckt werden kann, leicht eine verschiedene sein, zumal wenn beiden Theilen ein nicht ganz gleicher Ausdehnungscoëfficient zukommt. So scheint bei Jolly bei höheren Temperaturen die Röhre tiefer in den Hals der Kugel gesteckt zu sein, als bei niedrigen. Das Gewicht des Wassers p_t ist dann bei höheren Temperaturen geringer, das Volumen Wasser ergibt sich mithin nach der Formel $v_t = (p_0/p_t)(1+kt)$ zu gross. Uebrigens hat Jolly keine Interpolationsformeln für seine Beobachtungen berechnet, vielmehr sind die Beobachtungen von Grad zu Grad angestellt. Erwähnen nur will ich die in der Jolly'schen Abhandlung enthaltenen Beobachtungen von Henrici, die auf dem dritten Verfahren basiren. Es sind ihrer zu wenige, als dass darnach eine Tafel mit einiger Sicherheit aufgestellt werden könnte.

Nach dem zweiten Verfahren sind die Beobachtungen von Rossetti[2]) angestellt. Der Nachtheil dieser Methode gegenüber den anderen ist bereits oben angegeben, er tritt hier um so mehr hervor, als die Volumina der Dilatometer falsch bestimmt sind. Es wird zwar bei der Auswägung mit Quecksilber das Gewicht der von dem Quecksilber ver-

1) Mendelejeff, Pogg. Ann. **130.** p. 125. 1869.

2) Rossetti, Atti dell' Istituto Veneto (3) **12.** p. 73. 1866—1867; **13.** p. 1078. 1867—1868. Im Auszug Pogg. Ann. Ergbd. **5.** p. 258. 1871.

Digitized by Google

drängten Luft in Rechnung gezogen, das von den Gewichten selbst verdrängte Luftvolumen aber überall unberücksichtigt gelassen. Auf p. 94 der ersten Abhandlung befinden sich folgende Angaben für das Instrument 15:

Barometer 755,94 mm, Temperatur 8,0° C.

Gewicht des Instruments, gefüllt mit Quecksilber von 0° C. bis zum Theilstrich 100	894,587 g
Gewicht des Instruments gefüllt mit Luft . . .	53,487 „
also Gewicht des Quecksilbers in Luft . . .	841,100 g

Das Gewicht der vom Quecksilber verdrängten Luft wird dann richtig zu 0,077 g berechnet.

Nun aber werden folgende unrichtigen Schlüsse gezogen:

1) Gewicht des Instruments ohne Luft bis zum Theilstrich 100	53.410 g
2) Gewicht des Quecksilbers im Vacuum . .	841,177 „
3) Volumen des Instruments bis zum Theilstrich 100 bei 0°	61,86974 ccm

Rechnen wir das specifische Gewicht der Gewichtsstücke zu 8,4 (Messing), so ergibt sich 2) das Gewicht des Quecksilbers im Vacuo 841,052 g und demnach 3) das Volumen 61,860 ccm. Eigenthümlich erscheint die erste Angabe und veranlasst zu folgender Bemerkung: Wenn ich ein offenes Gefäss in Luft wäge — ob dasselbe übrigens offen oder durch einen Glasstöpsel geschlossen ist, ist gleichgültig, so lange die Dichtigkeit der Luft aussen und innen gleich gesetzt wird, wie es Rossetti thut — so wird jedenfalls die darin befindliche Luft nicht mit gewogen, es kann füglich von dem Gewichte des Instruments ohne Luft nicht gesprochen werden. Etwas anderes wäre es, das Gewicht des Instruments im leeren Raume anzugeben, dann käme aber nicht das von dem Instrument umschlossene, sondern das von der Glaswand verdrängte Volumen in Betracht.

In ähnlicher Weise mögen auch die Wasserwägungen falsch berechnet sein. Es fehlen die näheren Angaben, um die Werthe verificiren zu können. Wenn auch schliesslich

Digitized by Google

die von Rossetti von Grad zu Grad aufgestellten Werthe der Volumina Wasser den von anderen Beobachtern gegebenen mehr oder weniger sich nähern, so glaube ich nach dem Mitgetheilten doch dieselben in der am Ende dieser Arbeit gegebenen Tafel nicht aufnehmen zu müssen.

Es erübrigt jetzt noch, für die Beobachtungen von Pierre, Kopp und Jolly die Reductionen anzugeben. Die beiden ersten nehmen den Dulong-Petit'schen, Jolly den Regnault'schen Werth für die Ausdehnung des Quecksilbers. Legen wir die Berechnung der Regnault'schen Beobachtungen durch Levy zu Grunde, so sind unter Benutzung der in den Arbeiten enthaltenen Angaben die Werthe von:

Pierre	um	$+0{,}000\,001\,87\,t$
Kopp	„	$+0{,}000\,001\,94\,t$
Jolly	„	$+0{,}000\,000\,54\,t$

zu vermehren. Die Temperatur, bei der das Wasser seine grösste Dichtigkeit hat, bestimmt sich darnach bei Pierre zu $+3{,}74^0$, bei Kopp zu $+3{,}94^0$ C. Der von Joule und Playfair[1]) nach einer directen hydrostatischen Methode beobachtete Werth $+3{,}945$ ist also mit dem Kopp'schen identisch und dürfte der zuverlässigste sein. Hagen fand $+3{,}87^0$.

Ich stelle nun die Werthe der Volumina Wasser, bezogen auf das Volumen bei 4^0 als Einheit nach Hagen, Matthiessen, Pierre, Kopp und Jolly zusammen, und zwar sind dabei schon die erwähnten Correctionen angebracht. Für die höheren Temperaturen theile ich die Werthe nur von 5 zu 5^0 und nur auf fünf Decimalstellen mit. Die eingeränderten Zahlenwerthe müssen nach dem früher Mitgetheilten als weniger sicher bezeichnet werden und sind daher bei Aufstellung der mittleren Volumina unberücksichtigt geblieben.

1) Joule u. Playfair, Pogg. Ann. **71**. p. 574. 1847.

Digitized by Google

t	Hagen	Matthiessen	Pierre	Kopp	Jolly
0	1,000127	—	1,000111	1,000115	1,000124
1	069	—	059	064	097
2	029	—	024	027	029
3	006	—	004	006	010
4	000	1,000000	000	000	000
5	010	006	011	008	007
6	034	028	037	030	029
7	072	066	077	067	061
8	125	119	130	117	111
9	190	188	197	180	174
10	269	271	278	258	257
11	360	369	371	349	340
12	464	479	475	452	453
13	581	604	591	569	562
14	709	742	725	698	701
15	849	892	867	839	852
16	1001	1054	1019	992	1001
17	164	227	183	1158	163
18	339	412	358	334	343
19	525	608	543	522	533
20	721	814	742	721	740
21	928	2029	950	932	947
22	2146	254	2163	2153	2162
23	374	488	385	385	389
24	612	731	621	627	624
25	861	982	865	879	867
25	1,00286	1,00298	1,00287	1,00288	1,00287
30	425	434	424	424	425
35	587	592	585	588	584
40	771	773	770	772	765
45	976	975	976	974	967
50	1199	1197	1202	1198	1190
55	441	438	457	432	435
60	701	696	734	682	698
65	976	972	2018	954	978
70	2267	2265	318	2250	2272
75	573	573	633	570	580
80	893	895	962	885	903
85	3226	3232	3304	3217	3239
90	571	581	657	569	587
95	929	943	4021	940	951
100	4297	4316	395	4330	4316

Die noch übrig gebliebenen Abweichungen sind unbedeutend. Als mittlere Werthe für die Volumina und Dichtigkeiten des Wassers ergeben sich folgende Werthe:

Digitized by Google

t	Volumen	Diff.	Dichtigkeit	*t*	Volumen	Diff.	Dichtigkeit
0	1,000122		0,999878	13	1,000570		0,999430
		55				133	
1	067		933	14	703		297
		39				144	
2	028		972	15	847		154
		21				150	
3	007		993	16	997		004
		7				165	
4	000		1,000000	17	1162		8839
		8				177	
5	008		0,999992	18	339		663
		23				188	
6	031		969	19	527		475
		36				204	
7	067		933	20	731		272
		51				208	
8	118		882	21	939		065
		63				217	
9	181		819	22	2156		7849
		80				227	
10	261		739	23	383		623
		89				238	
11	350		650	24	621		386
		106				247	
12	456		544	25	868		140
		114					

Für die höheren Temperaturen begnüge ich mich, die mittleren Werthe für die Volumina mitzutheilen.

t	Volum.	*t*	Volum.	*t*	Volum.
25	1,00287	50	1,01197	80	1,02891
30	0425	55	1436	85	3225
35	0586	60	1694	90	3574
40	0770	65	1967	95	3941
45	0974	70	2261	100	4323
		75	2572		

Diese mittleren Zahlenwerthe, welche die Dichtigkeit, resp. die Volumina des Wassers bis auf 0,1° C. genau wiedergeben dürften — das zeigt die Vergleichung der von den verschiedenen Beobachtern aufgeführten Volumina — sind kleiner als die von Miller angegebenen; es rührt dies daher, dass Miller die Beobachtungen von Despretz und Pierre vollständig aufgenommen hat. Auch Rossetti hat mittlere Zahlenwerthe aufgeführt, indem er sämmtliche Beobachtungen von Despretz an zusammenfasste, aber er hat weder die Beobachtungen auf denselben Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers reducirt, noch denselben ein verschiedenes Gewicht beigelegt.

Mit dieser Aufstellung der mittleren Zahlenwerthe ist der Zweck der vorliegenden Arbeit erreicht. Die Mühe, aus diesen mittleren Zahlenwerthen eine empirische Formel abzuleiten, welche die Ausdehnung des Wassers von 0 — 25°,

Digitized by Google

wie bei Miller, oder gar von 0 — 100°, wie bei Rossetti, darstellt, schien mir in keinem Verhältniss zum Gewinn zu stehen; wird man doch bis auf 0,1° C. — so weit also die Dichtigkeit des Wassers sicher ist — mit Leichtigkeit Werthe aus der Tafel interpoliren können.

Geben wir noch einen kurzen Ueberblick über die bisherigen Arbeiten:

Hällström hat das Verdienst, die ersten einigermassen exacten Beobachtungen angestellt, insbesondere die Methode der kleinsten Quadrate auf die Beobachtungen angewandt zu haben. An der Hand dieser Methode hat er[1]) die Unzulänglichkeit der Arbeiten von Munke und Stampfer nachgewiesen. Ein weiterer Fortschritt lag in der gleichzeitigen Anwendung mehrerer Beobachtungsapparate, für die aber einzeln die Ausdehnungscoëfficienten bestimmt werden mussten. Es war dann auch ferner erforderlich, dass die Beobachtungen an jedem Apparate für sich eine geschlossene Reihe bildeten, insbesondere die Fundamentalbestimmungen bei 0° (resp. 4°) enthielten, ein Vortheil, der von Matthiessen und vielleicht auch von Pierre unbeachtet gelassen wurde. Jolly gibt allein an, seine Thermometer mit dem Luftthermometer verglichen zu haben, aber die Abweichung seiner Werthe bei 50° von den übrigen äussert sich gerade in dem entgegengesetzten Sinne, wenn wir nach Recknagel den Stand des Quecksilberthermometers bei 50° um 0,2° zu hoch annehmen. — Die Temperatur der grössten Dichtigkeit des Wassers ist nach den besten Beobachtungen zu + 3,94° C. zu setzen.

Alle Beobachtungen geben die Ausdehnung des Wassers nicht direct, bei allen ist die Ausdehnung des Glases in Rechnung zu ziehen, wodurch vermöge des eigenthümlichen Verhaltens des Glases eine gewisse kleine Unsicherheit in die Zahlenwerthe für die Volumina hineinkommt. Indess ist bei der Uebereinstimmung der bisherigen besten Beobachtungen eine wesentliche Aenderung der angegebenen Werthe nicht zu erwarten. Es liegt kein Bedürfniss vor,

1) Hällström, Pogg. Ann. **34.** p. 220. 1835.

Digitized by Google

die Ausdehnung des Wassers von neuem auf den bisherigen Wegen zu untersuchen, dagegen wäre der Versuch nicht abzuweisen, auf demselben Wege, auf dem Regnault die absolute Ausdehnung des Quecksilbers bestimmt hat, beruhend auf dem Satze von den communicirenden Röhren, auch die absolute Ausdehnung des Wassers zu beobachten.

Königsberg i. Pr., Juli 1881.

VI. *Ueber die theoretische Bestimmung des Dampfdruckes und der Volumina des Dampfes und der Flüssigkeit; von R. Clausius.*

§ 1. Wenn man ein Gas bei constanter Temperatur mehr und mehr zusammendrückt, so beginnt, wie man weiss, bei einem gewissen Drucke die Condensation, welche sich ohne Druckzunahme vollzieht, und erst, wenn sie beendet ist, bedarf es zu noch weiterer Volumenverminderung einer Vermehrung des Druckes, welcher dann in starkem Verhältnisse wachsen muss. Neben diesem wirklichen Verlaufe der Sache hat bekanntlich J. Thomson einen anderen Vorgang ersonnen, der zwar in der Wirklichkeit nicht stattfinden kann, weil die in ihm vorkommenden Gleichgewichtszustände zum Theil labil sind, der aber theoretisch doch denkbar ist, nämlich eine Volumenänderung, bei der die ganze Masse als fortwährend homogen vorausgesetzt wird, und der Druck sich demgemäss stetig ändert. Die Curve, welche für diesen letzteren Vorgang die der Volumenänderung entsprechende Druckänderung darstellt, kann man kurz die theoretische Isotherme nennen. Die wirkliche Isotherme unterscheidet sich von ihr dadurch, dass auf einer gewissen Strecke, welche bei der Zusammendrückung dem Condensationsprocesse und umgekehrt bei der Ausdehnung dem Verdampfungsprocesse entspricht, die gekrümmte Linie durch eine der Abscissenaxe parallele gerade Linie ersetzt ist. Diese Gerade muss, wie sich aus dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärme-

Digitized by Google

theorie nachweisen lässt, so liegen, dass die bei der Verdampfung gethane äussere Arbeit gleich derjenigen ist, welche bei derselben Volumenzunahme gethan werden würde, wenn der Druck sich nach der theoretischen Isotherme änderte.[1])

Diesen über die Lage der Geraden geltenden Satz kann man nun anwenden, um aus der allgemeinen, für alle Volumina geltenden theoretischen Druckformel denjenigen Druck abzuleiten, welchen der gesättigte Dampf ausübt. Die erste hierüber veröffentlichte Untersuchung, welche mir bekannt geworden ist, findet sich in einem interessanten Aufsatze von van der Waals[2]). Der Verf. hat zwar von der vollständigen Mittheilung seiner Rechnungen und der aus ihnen hervorgegangenen Endgleichungen Abstand genommen, weil die ersteren zu langwierig und die letzteren zu verwickelt und ausserdem nur für einen beschränkten Theil der Curven gültig seien, hat aber eine Reihe daraus gezogener wichtiger

1) Als ich in meinem Aufsatze über das Verhalten der Kohlensäure (Wied. Ann. **9.** p. 337. 1880) die Lage der Geraden in der oben angegebenen Weise bestimmte, betrachtete ich die betreffende Frage als eine noch offene. Dabei hatte ich meine Kenntniss von Maxwell's Ansichten aus der Quelle geschöpft, die als die maassgebendste betrachtet werden musste, nämlich aus seinem Werke über die Wärmetheorie, und zwar aus der letzten von ihm bearbeiteten, i. J. 1875 erschienenen Auflage. In dieser Auflage hat er eine in den früheren Auflagen ausgesprochene, vom Obigen abweichende Ansicht fortgelassen, ohne jedoch eine andere Ansicht an deren Stelle zu setzen, woraus ich natürlich schliessen musste, dass er jene Ansicht als unrichtig erkannt, aber noch keine ihn mehr befriedigende gewonnen habe. Nachträglich habe ich durch eine gütige Mittheilung des Hrn. van der Waals erfahren, dass Maxwell noch an einem anderen Orte über die Sache gesprochen und dort eine mit dem Obigen übereinstimmende Ansicht geäussert hat, nämlich in einem am 18. Febr. 1875 in der Chemical Society gehaltenen Vortrage, welcher dann in „Nature" vom 4. u. 11. März 1875 abgedruckt ist. Weshalb Maxwell die dort geäusserte Ansicht in der in demselben Jahre erschienenen neuen Auflage seines Werkes nicht erwähnt hat, ist mir unbekannt.

2) Van der Waals, Onderzoekingen omtrent de overeenstemmende eigenschappen der normale verzadigden-damp-en vloeistoflijnen, Amsterdam 1880; auch aufgenommen in die von Roth veröffentlichte Uebersetzung des Buches: Over de continuiteit van den gas-en vloeistoftoestand, Leipzig 1881.

Digitized by Google

Folgerungen zusammengestellt. Eine andere ebenfalls sehr werthvolle Untersuchung über den Gegenstand ist in neuester Zeit von Planck veröffentlicht[1]), worin sowohl die allgemeinen Gleichungen als auch ihre specielle Anwendung auf Kohlensäure mitgetheilt sind.

Auch ich hatte mich schon, bevor ich diese Untersuchungen kennen lernte, seit längerer Zeit mit demselben Gegenstande beschäftigt, und der Abschluss meiner Untersuchung war nur durch die Beschwerlichkeit der numerischen Rechnungen verzögert, welche zur Vergleichung der theoretischen Formeln mit den Beobachtungsdaten nöthig waren. Nachdem nun aber jene Untersuchungen von van der Waals und Planck veröffentlicht sind, glaube ich auch mit der Veröffentlichung der meinigen nicht länger zögern zu dürfen, und ich will mir erlauben, in diesem Aufsatze zunächst die allgemeinen, von der Natur der einzelnen Stoffe unabhängigen Formeln und eine darauf bezügliche Zahlenreihe mitzutheilen, indem ich mir vorbehalte, die Anwendungen auf bestimmte Stoffe in einem anderen Aufsatze folgen zu lassen.

§ 2. Die Formel, welche ich in meinem Aufsatze über das Verhalten der Kohlensäure zur Darstellung des Druckes als Function von Volumen und Temperatur im Anschlusse an frühere von anderen Autoren aufgestellte Formeln gebildet habe, lautet:

$$(1) \qquad p = R\frac{T}{v-\alpha} - \frac{c}{T(v+\beta)^2},$$

worin p, v und T Druck, Volumen und absolute Temperatur, und R, c, α und β Constante bedeuten. Diese Formel habe ich zunächst für Kohlensäure durch Vergleichung mit den Beobachtungsresultaten von Andrews gebildet und habe nur als Vermuthung hinzugefügt, dass sie sich bei anderer Bestimmung der Constanten, ohne sonstige Aenderung, auch auf die übrigen Gase anwenden lassen werde. Als ich nun aber den Versuch machte, sie auf solche Stoffe, für welche ausgedehnte und zuverlässige Reihen von Beobachtungsdaten vorliegen, insbesondere auf den Wasserdampf anzuwenden,

1) Planck, Wied. Ann. **13.** p. 535. 1881.

Digitized by Google

fand ich, dass zur Herstellung einer genügenden Uebereinstimmung doch noch eine weitere Aenderung mit der Formel vorgenommen werden muss, und zwar eine Aenderung, die ich früher, als ich mich nur mit der Kohlensäure beschäftigte, schon einmal im Auge hatte, von der ich damals aber wegen der Unsicherheit derjenigen Beobachtungsdaten, auf welche ich sie hätte gründen müssen, zurückgekommen war. Es muss nämlich an die Stelle des im letzten Gliede vorkommenden Bruches c/T eine allgemeinere Temperaturfunction mit mehr unbestimmten Constanten gesetzt werden.

Da für die hier zunächst beabsichtigten allgemeinen Entwickelungen die genauere Kenntniss der Temperaturfunction noch nicht nöthig ist, so wollen wir uns vorläufig damit begnügen, sie durch Einführung eines neuen Zeichens anzudeuten. Zur Bequemlichkeit der Rechnungen ist es aber zweckmässig, dieses neue Zeichen nicht so zu wählen, dass es einfach an die Stelle des Bruches c/T zu setzen ist, sondern so, dass es eine andere, diesen Bruch enthaltende Grösse vertritt. Dazu wollen wir der Gleichung (1) folgende Form geben:

$$\frac{p}{RT} = \frac{1}{v-\alpha} - \frac{c}{RT^2(v+\beta)^2},$$

und hierin möge der Bruch

$$\frac{c}{RT^2} \text{ durch } \frac{27(\alpha+\beta)}{8\vartheta}$$

ersetzt werden, worin ϑ die unbestimmt gelassene Temperaturfunction bedeuten soll, von der vorläufig nur soviel gesagt werden möge, dass sie für $T=0$ ebenfalls den Werth o, und für die kritische Temperatur den Werth 1 hat. Durch diese Substitution geht die vorige Gleichung über in:

$$\frac{p}{RT} = \frac{1}{v-\alpha} - \frac{27(\alpha+\beta)}{8\vartheta(v+\beta)^2}. \tag{2}$$

Um diese Gleichung auf den Verdampfungsprocess anzuwenden, wollen wir den Druck des gesättigten Dampfes zur Unterscheidung mit P bezeichnen und für das Volumen des gesättigten Dampfes und der unter demselben Drucke stehenden Flüssigkeit die auch sonst von mir gebrauchten

Digitized by Google

Zeichen s und σ anwenden. Da nun die Gleichung sowohl für die Flüssigkeit als auch für den gesättigten Dampf gelten muss, so können wir aus ihr folgende zwei Gleichungen bilden:

$$\frac{P}{RT} = \frac{1}{\sigma - \alpha} - \frac{27(\alpha+\beta)}{8\vartheta(\sigma+\beta)^2}, \tag{3}$$

$$\frac{P}{RT} = \frac{1}{s - \alpha} - \frac{27(\alpha+\beta)}{8\vartheta(s+\beta)^2}. \tag{4}$$

Um ferner auszudrücken, dass die bei der Verdampfung geleistete äussere Arbeit gleich derjenigen sein muss, welche man bei derselben Volumenzunahme erhalten würde, wenn der Druck sich nach der theoretischen Isotherme und der ihr entsprechenden Formel änderte, hat man zu setzen:

$$P(s-\sigma) = \int_{\sigma}^{s} p\,dv,$$

und wenn man hierin für p den durch die Gleichung (2) bestimmten Werth setzt, dann die Integration ausführt und die so entstehende Gleichung noch mit RT dividirt, so kommt:

$$\frac{P}{RT}(s-\sigma) = \log\frac{s-\alpha}{\sigma-\alpha} - \frac{27(\alpha+\beta)}{8\vartheta}\left(\frac{1}{\sigma+\beta} - \frac{1}{s+\beta}\right). \tag{5}$$

Der Bequemlichkeit wegen wollen wir noch folgende vereinfachte Zeichen einführen:

$$\left\{\begin{array}{ll} \Pi = \dfrac{P}{RT}; & \gamma = \alpha + \beta \\ w = \sigma - \alpha; & W = s - \alpha, \end{array}\right. \tag{6}$$

dann lauten die Gleichungen (3), (4) und (5):

$$\Pi = \frac{1}{w} - \frac{27\gamma}{8\vartheta(w+\gamma)^2}, \tag{I}$$

$$\Pi = \frac{1}{W} - \frac{27\gamma}{8\vartheta(W+\gamma)^2}, \tag{II}$$

$$\Pi(W-w) = \log\frac{W}{w} - \frac{27\gamma}{8\vartheta}\left(\frac{1}{w+\gamma} - \frac{1}{W+\gamma}\right). \tag{III}$$

Diese drei Gleichungen sind es, welche man zur Rechnung anzuwenden hat, indem sich aus ihnen die Werthe von Π, w und W für jeden Werth von ϑ bestimmen lassen, was

Digitized by Google

dann weiter, wenn ϑ als Function von T bekannt ist, dazu führt, die Werthe von H, w und W auch für jeden Werth von T zu bestimmen.

§ 3. Wollte man die Rechnung so ausführen, dass man die drei Grössen H, w und W direct als Functionen von ϑ auszudrücken suchte, so würde man eine transcendente Gleichung zu behandeln haben, welche sich in geschlossener Form nicht auflösen lässt. Es ist daher, wie Planck ganz richtig sagt, besser, zunächst alle vier Grössen H, w, W und ϑ als Functionen einer zweckmässig gewählten neuen Veränderlichen zu bestimmen. Planck hat als solche neue Veränderliche eine Winkelgrösse φ gewählt, welche er vorläufig noch mit einer anderen Grösse r vereinigt und mit dieser zusammen durch folgende Gleichungen definirt hat:

$$W = r\cos^2\frac{\varphi}{2}; \qquad w = r\sin^2\frac{\varphi}{2}.$$

Ich habe dagegen in meinen Rechnungen einfach die in Gleichung (III) vorkommende Grösse $\log(W/w)$ als die neue Veränderliche gewählt, welche ich mit λ bezeichnet habe.

Bevor wir dieses Zeichen in die obigen Gleichungen einführen, wollen wir dieselben noch etwas umgestalten. Aus (I) und (II) folgt ohne weiteres:

$$\frac{1}{w} - \frac{27\gamma}{8\vartheta(w+\gamma)^2} = \frac{1}{W} - \frac{27\gamma}{8\vartheta(W+\gamma)^2},$$

und hieraus ergibt sich:

$$\frac{27\gamma}{8\vartheta} = \frac{\frac{1}{w} - \frac{1}{W}}{\frac{1}{(w+\gamma)^2} - \frac{1}{(W+\gamma)^2}},$$

oder umgeformt:

$$\frac{27\gamma}{8\vartheta} = \frac{(W+\gamma)^2(w+\gamma)^2}{Ww(W+w+2\gamma)}. \tag{7}$$

Wenn man diesen Werth von $27\gamma/8\vartheta$ in die Gleichung (I) einsetzt, so erhält man:

$$H = \frac{1}{w} - \frac{(W+\gamma)^2}{Ww(W+w+2\gamma)},$$

Digitized by Google

welchen Ausdruck man umformen kann in:

$$(8) \qquad \Pi = \frac{1}{W+w+2\gamma}\left(1-\frac{\gamma^2}{Ww}\right).$$

Was endlich die Gleichung (III) anbetrifft, welche jetzt in folgender Anordnung geschrieben werden möge:

$$\log\frac{W}{w} = \Pi\,(W-w) + \frac{27\gamma}{8\vartheta}\left(\frac{1}{w+\gamma}-\frac{1}{W+\gamma}\right),$$

so geht dieselbe, wenn man für $27\gamma/8\vartheta$ und Π die unter (7) und (8) gegebenen Werthe setzt und dann noch einige Reductionen vornimmt, in folgende über:

$$(9) \qquad \log\frac{W}{w} = \frac{(W-w)\,(2\,Ww+\gamma\,W+\gamma w)}{Ww\,(W+w+2\gamma)}.$$

Auf diese letzte Gleichung wollen wir nun die Gleichung:

$$(10) \qquad \lambda = \log\frac{W}{w}$$

und die aus ihr sich ergebende Gleichung:

$$(11) \qquad W = we^{\lambda}$$

anwenden, wodurch wir erhalten:

$$\lambda = (e^{\lambda}-1)\frac{2we^{\lambda}+\gamma\,(e^{\lambda}+1)}{e^{\lambda}\,[w\,(e^{\lambda}+1)+2\gamma]},$$

oder anders geschrieben:

$$(12) \qquad \lambda = (1-e^{-\lambda})\frac{2w+\gamma\,(1+e^{-\lambda})}{w\,(1+e^{-\lambda})+2\gamma e^{-\lambda}}.$$

Diese Gleichung lässt sich leicht nach w auflösen und gibt:

$$(13) \qquad w = \gamma\frac{1-2\lambda e^{-\lambda}-e^{-2\lambda}}{\lambda-2+(\lambda+2)\,e^{-\lambda}},$$

und hieraus ergibt sich gemäss (11) sofort weiter:

$$(14) \qquad W = \gamma e^{\lambda}\frac{1-2\lambda e^{-\lambda}-e^{-2\lambda}}{\lambda-2+(\lambda+2)\,e^{-\lambda}}.$$

Um die Grösse Π zu berechnen, kann man, wenn die Grössen w und W einmal berechnet sind, die Gleichung (8) anwenden. Will man aber Π als Function von λ darstellen, so hat man in (8) für w und W die unter (13) und (14) gegebenen Ausdrücke zu setzen und erhält dann nach einigen Reductionen:

Digitized by Google

$$(15)\qquad \Pi = \frac{e^{-\lambda}[\lambda - 2 + (\lambda+2)e^{-\lambda}]\cdot[(1-e^{-\lambda})^2 - \lambda^2 e^{-\lambda}]}{\gamma\,(1-e^{-\lambda})\,(1-2\lambda e^{-\lambda} - e^{-2\lambda})^2}.$$

Zur Bestimmung der letzten Grösse ϑ ergibt sich aus (7):

$$(16)\qquad \vartheta = \frac{27\gamma}{8}\,\frac{Ww(W+w+2\gamma)}{(W+\gamma)^2(w+\gamma)^2},$$

und wenn man hierin für w und W ihre Werthe aus (13) und (14) einsetzt, so erhält man:

$$(17)\qquad \vartheta = \frac{27}{8}\,\frac{[\lambda - 2 + (\lambda+2)e^{-\lambda}]\,(1-2\lambda e^{-\lambda} - e^{-2\lambda})^2}{(1-e^{-\lambda})\,(\lambda - 1 + e^{-\lambda})^2\,(1-e^{-\lambda} - \lambda e^{-\lambda})^2}.$$

Durch die Gleichungen (13), (14), (15) und (17) ist erreicht, was beabsichtigt wurde, nämlich die vier Grössen w, W, Π und ϑ durch eine und dieselbe Grösse λ auszudrücken.

§ 4. Will man die gefundenen Ausdrücke in Reihen entwickeln, die nach Potenzen von λ fortschreiten, so stösst man auf ein eigenthümliches Verhalten. In fast allen Factoren, welche in den Zählern und Nennern vorkommen, heben sich die von λ unabhängigen und die mit niederen Potenzen von λ behafteten Glieder auf, sodass alle Zähler und Nenner ziemlich hohe Potenzen von λ zu Factoren haben, die sich dann freilich in den Brüchen aufheben. Die einzelnen, die Factoren darstellenden Reihen lauten folgendermaassen:

$$1-e^{-\lambda} = \lambda\left(1 - \frac{1}{2!}\lambda + \frac{1}{3!}\lambda^2 - \frac{1}{4!}\lambda^3 + \frac{1}{5!}\lambda^4 - \ldots.\right)$$

$$\lambda - 1 + e^{-\lambda} = \lambda^2\left(\frac{1}{2!} - \frac{1}{3!}\lambda + \frac{1}{4!}\lambda^2 - \frac{1}{5!}\lambda^3 + \frac{1}{6!}\lambda^4 - \ldots.\right)$$

$$1 - e^{-\lambda} - \lambda e^{-\lambda} = \lambda^2\left(\frac{1}{2!} - \frac{2}{3!}\lambda + \frac{3}{4!}\lambda^2 - \frac{4}{5!}\lambda^3 + \frac{5}{6!}\lambda^4 - \ldots.\right)$$

$$\lambda - 2 + (\lambda+2)e^{-\lambda} = \lambda^3\left(\frac{1}{3!} - \frac{2}{4!}\lambda + \frac{3}{5!}\lambda^2 - \frac{4}{6!}\lambda^3 + \frac{5}{7!}\lambda^4 - \ldots.\right)$$

$$1 - 2\lambda e^{-\lambda} - e^{-2\lambda} = 2\lambda^3\left(\frac{1}{3!} - \frac{4}{4!}\lambda + \frac{11}{5!}\lambda^2 - \frac{26}{6!}\lambda^3 + \frac{57}{7!}\lambda^4 - \ldots.\right)$$

$$(1-e^{-\lambda})^2 - \lambda^2 e^{-\lambda} = \lambda^4\left(\frac{1}{2.3!} - \frac{2}{4!}\lambda + \frac{16}{3.5!}\lambda^2 - \frac{12}{6!}\lambda^3 + \frac{99}{4.7!}\lambda^4 - \ldots.\right).$$

Digitized by Google

Wendet man diese Ausdrücke auf die Gleichungen (13) und (14) an und führt in diesen noch die angedeutete Division und Multiplication aus, so erhält man:

$$(18)\quad w = \gamma\left(2 - \lambda + \frac{3}{2.5}\lambda^2 - \frac{1}{3.5}\lambda^3 + \frac{17}{2^3.5^2.7}\lambda^4 - \frac{1}{3.5^2.7}\lambda^5 + \cdots\right)$$

$$(19)\quad W = \gamma\left(2 + \lambda + \frac{3}{2.5}\lambda^2 + \frac{1}{3.5}\lambda^3 + \frac{17}{2^3.5^2.7}\lambda^4 + \frac{1}{3.5^2.7}\lambda^5 + \cdots\right).$$

Man sieht hieraus, was sich auch anderweitig als nothwendig nachweisen lässt, dass die Glieder mit geraden Potenzen von λ in beiden Ausdrücken gleich und die Glieder mit ungeraden Potenzen gleich und den Vorzeichen nach entgegengesetzt sind. Man kann daher zwei neue Grössen M und N einführen, welche nur gerade Potenzen von λ enthalten, nämlich:

$$(20)\quad \begin{cases} M = \gamma\left(2 + \frac{3}{2.5}\lambda^2 + \frac{17}{2^3.5^2.7}\lambda^4 + \cdots\right) \\ N = \gamma\left(1 + \frac{1}{3.5}\lambda^2 + \frac{1}{3.5^2.7}\lambda^4 + \cdots\right) \end{cases}$$

und dann setzen:

$$(21)\quad w = M - N\lambda, \qquad (22)\quad W = M + N\lambda.$$

Aus den beiden letzten Gleichungen folgt:

$$(23)\quad W + w = 2M, \qquad (24)\quad Ww = M^2 - N^2\lambda^2,$$

woraus ersichtlich ist, dass die Summe und das Product aus den beiden Grössen W und w nur gerade Potenzen von λ enthalten. Da nun in den unter (8) und (16) gegebenen Ausdrücken von Π und ϑ die Grössen W und w nur in den Verbindungen zu Summe und Product vorkommen, so folgt daraus, dass auch die Grössen Π und ϑ nur gerade Potenzen von λ enthalten. Hierdurch ist bedingt, dass in der Nähe der kritischen Temperatur, wo λ sich dem Werthe Null nähert, die Grössen Π und ϑ sich wesentlich anders verhalten, als die Grössen W und w, worauf wir weiterhin noch zurückkommen werden.

§ 5. Die bisher entwickelten Gleichungen, welche die vier Grössen w, W, Π und ϑ als Functionen von λ darstellen, bestimmen natürlich dadurch indirect auch den Zusammenhang, in welchem jede der drei Grössen w, W und

Digitized by Google

Π mit der Grösse ϑ steht; aber diese indirecte, durch eine dritte Grösse vermittelte Bestimmung genügt den Anforderungen nur unvollständig. Gewöhnlich betrachtet man bei Untersuchungen über den Verdampfungsprocess die Temperatur als das Gegebene und will aus ihr unmittelbar den Dampfdruck und die Volumina des Dampfes und der Flüssigkeit herleiten. In diesem Sinne müssen wir daher unsere Bestimmungsart noch vervollständigen. Da in unseren bisherigen Entwickelungen die Temperatur nicht explicite vorkommt, sondern nur die noch unbestimmt gelassene Temperaturfunction ϑ, so ist vorläufig die Bestimmung an diese Temperaturfunction ϑ zu knüpfen, und wir müssen uns die Aufgabe stellen, es so einzurichten, dass sich aus dem Werthe von ϑ in möglichst einfacher Weise die entsprechenden Werthe von w, W und Π ergeben. Das habe ich dadurch zu erreichen gesucht, dass ich eine Tabelle berechnet habe, welche für die verschiedenen, um je ein Hundertstel fortschreitenden Werthe von ϑ die entsprechenden Werthe von λ angibt. Aus dieser Tabelle kann man λ durch Interpolation für jeden beliebigen Werth von ϑ leicht bestimmen, und wenn λ bekannt ist, so kann man mit Hülfe der obigen Formeln w, W und Π direct berechnen.

Zur Berechnung der Tabelle habe ich zunächst λ durch eine Reihe dargestellt, welche nach Potenzen einer von ϑ abhängenden Grösse fortschreitet. Dazu schien mir am geeignetsten folgende Grösse:

(25) $$x = \sqrt{1 - \vartheta},$$

welche sich in gleicher Weise, wie λ, bei Annäherung an die kritische Temperatur dem Werthe Null nähert. Die betreffende Reihe lautet:

(26) $$\lambda = 6x + 3{,}24x^3 + 2{,}880\,171\,6x^5 + 2{,}885\,628x^7 + \ldots\ldots$$

Bevor von der Anwendung dieser Reihe zur Rechnung die Rede ist, möge eine schon aus ihrer Form sich ergebende Folgerung eingeschaltet werden, welche sich an die am Schlusse des vorigen Paragraphen gemachte Bemerkung anschliesst. Wie man sieht, enthält die Reihe nur ungerade Potenzen von x, und daraus ergibt sich sofort, dass diejenige

Digitized by Google

Reihe, welche λ^2 darstellt, nur gerade Potenzen von x enthalten kann. Da ferner, wie oben besprochen, die Grösse Π bei der Entwickelung nach λ nur gerade Potenzen von λ enthält, so kann sie dem vorigen nach bei der Entwickelung nach x nur gerade Potenzen von x enthalten, während die Reihen, welche die Grössen w und W darstellen, auch Glieder mit ungeraden Potenzen und darunter ein Glied erster Ordnung enthalten. Nun ergeben sich aus (25) für die Differentialcoëfficienten von x und x^2 nach ϑ folgende Ausdrücke:

$$\frac{dx}{d\vartheta} = -\frac{1}{2\sqrt{1-\vartheta}}; \qquad \frac{d(x^2)}{d\vartheta} = -1, \tag{27}$$

welche sich in ihrem Verhalten bei der Annäherung an die kritische Temperatur, für welche $\vartheta = 1$ ist, dadurch wesentlich von einander unterscheiden, dass der erstere unendlich gross wird, während der letztere endlich bleibt. In eben dieser Weise müssen sich nach dem vorher Gesagten auch die nach ϑ genommenen Differentialcoëfficienten der Grösse w und W von dem Differentialcoëfficienten der Grösse Π unterscheiden. Es möge hier gleich hinzugefügt werden, dass dasselbe auch für die nach T genommenen Differentialcoëfficienten gilt, und es folgt daraus, dass bei der Annäherung an die kritische Temperatur die Volumina der Flüssigkeit und des Dampfes Aenderungen erleiden, welche im Verhältniss zur Temperaturänderung unendlich gross sind, während die Aenderung des Dampfdruckes im Verhältniss zur Temperaturänderung endlich bleibt. Auf diesen eigenthümlichen Unterschied hat schon van der Waals aufmerksam gemacht.

Mit Hülfe der obigen Reihe habe ich λ für diejenigen Werthe von ϑ und x berechnet, für welche jene Gliederzahl ausreicht, um den gewünschten Grad von Genauigkeit zu erzielen. Für grössere Werthe von x, und somit kleinere Werthe von ϑ, bin ich auf die Gleichung (17) zurückgegangen, aus welcher sich für gegebene Werthe von λ die entsprechenden Werthe von ϑ berechnen lassen, und welche unter Anwendung eines Näherungsverfahrens auch umgekehrt dazu dienen kann, für gegebene Werthe von ϑ die entsprechenden Werthe von λ zu bestimmen.

Digitized by Google

Die in dieser Weise berechnete Tabelle, in welcher zur Erleichterung der Interpolation auch die Differenzen zwischen je zwei aufeinander folgenden Zahlen hinzugefügt sind, folgt nachstehend. Wenn man aus dieser Tabelle den zu einem gegebenen Werthe von ϑ gehörenden Werth von λ entnommen hat, so kann man mit dessen Hülfe, wie schon gesagt, die entsprechenden Werthe von w, W und Π aus den obigen Gleichungen direct berechnen. Auch hat es, nachdem die Tabelle für λ einmal berechnet ist, keine Schwierigkeit weiter, für w, W und Π Tabellen von gleicher Art zu berechnen, welche für dieselbe Reihe von Werthen von ϑ die entsprechenden Werthe dieser Grössen angeben.

ϑ	λ	Δ	ϑ	λ	Δ	ϑ	λ	Δ
0	∞		0,39	8,4767		0,70	4,0229	
0,05	67,4947	—	0,40	8,2507	0,2260	0,71	3,9220	0,1009
0,10	33,7185	—	0,41	8,0348	0,2159	0,72	3,8219	0,1001
0,11	30,6469	3,0716	0,42	7,8280	0,2068	0,73	3,7225	0,0994
0,12	28,0867	2,5602	0,43	7,6296	0,1984	0,74	3,6238	0,0987
0,13	25,9197	2,1670	0,44	7,4392	0,1904	0,75	3,5255	0,0983
0,14	24,0618	1,8579	0,45	7,2561	0,1831	0,76	3,4277	0,0978
0,15	22,4511	1,6107	0,46	7,0797	0,1764	0,77	3,3301	0,0976
0,16	21,0412	1,4099	0,47	6,9096	0,1701	0,78	3,2327	0,0974
0,17	19,7968	1,2444	0,48	6,7453	0,1643	0,79	3,1353	0,0974
0,18	18,6901	1,1067	0,49	6,5864	0,1589	0,80	3,0376	0,0977
0,19	17,6995	0,9906	0,50	6,4326	0,1538	0,81	2,9398	0,0978
0,20	16,8074	0,8921	0,51	6,2834	0,1492	0,82	2,8414	0,0984
0,21	16,0000	0,8074	0,52	6,1387	0,1447	0,83	2,7424	0,0990
0,22	15,2655	0,7345	0,53	5,9980	0,1407	0,84	2,6425	0,0999
0,23	14,5944	0,6711	0,54	5,8612	0,1368	0,85	2,5416	0,1009
0,24	13,9788	0,6156	0,55	5,7278	0,1334	0,86	2,4393	0,1023
0,25	13,4119	0,5669	0,56	5,5978	0,1300	0,87	2,3354	0,1039
0,26	12,8882	0,5237	0,57	5,4709	0,1269	0,88	2,2295	0,1059
0,27	12,4028	0,4854	0,58	5,3469	0,1240	0,89	2,1212	0,1083
0,28	11,9516	0,4512	0,59	5,2256	0,1213	0,90	2,00995	0,1112
0,29	11,5309	0,4207	0,60	5,1068	0,1188	0,91	1,89517	0,11478
0,30	11,1376	0,3933	0,61	4,9904	0,1164	0,92	1,77604	0,11913
0,31	10,7691	0,3685	0,62	4,8761	0,1143	0,93	1,65147	0,12457
0,32	10,4230	0,3461	0,63	4,7639	0,1122	0,94	1,52001	0,13146
0,33	10,0971	0,3259	0,64	4,6535	0,1104	0,95	1,37956	0,14045
0,34	9,7896	0,3075	0,65	4,5448	0,1087	0,96	1,22688	0,15268
0,35	9,4989	0,2907	0,66	4,4377	0,1071	0,97	1,05653	0,17035
0,36	9,2235	0,2754	0,67	4,3321	0,1056	0,98	0,85786	0,19867
0,37	8,9621	0,2614	0,68	4,2279	0,1042	0,99	0,60327	0,25459
0,38	8,7135	0,2486	0,69	4,1248	0,1031	1	0	0,60327
0,39	8,4767	0,2368	0,70	4,0229	0,1019			

Bonn, August 1881.

Digitized by Google

VII. *Ueber Wärmeleitung in einem System von Cylindern, und über die experimentelle Bestimmung der Leitungsfähigkeit des Wassers;* von *H. Lorberg* in Strassburg.

Einleitung.

In einem kürzlich in dieser Zeitschrift veröffentlichten Aufsatze hat F. Weber[1]) eine interessante und allem Anschein nach äusserst zweckmässige Methode zur Bestimmung des Wärmeleitungsvermögens der Flüssigkeiten theoretisch entwickelt und die Resultate ihrer experimentellen Durchführung mitgetheilt. Der Wunsch, über die Leistungsfähigkeit dieser Methode ein sichereres Urtheil zu gewinnen, als das nach den von Weber mitgetheilten Rechnungen und Beobachtungen möglich ist, hat mich veranlasst, das Problem der Wärmebewegung in einem System verschiedenartiger, aneinander gesetzter Cylinder ganz allgemein zu behandeln, ohne Zuhülfenahme einiger von Weber gemachten vereinfachenden Annahmen, welche nur unter den von ihm gewählten Versuchsbedingungen mit hinreichender Annäherung gültig sind, und deren Einfluss auf das Endresultat sich im voraus nicht genau angeben lässt. Um diese Annahmen mit möglichster Kürze und Klarheit bezeichnen zu können, will ich zunächst die Grundgleichungen des Problems aufstellen, sowie sich dieselben aus den von Poisson in seiner „Théorie mathématique de la Chaleur" entwickelten Principien ergeben. Es seien zwei Cylinder vom Radius ϱ mit ihren Grundflächen aufeinander gesetzt; das System habe anfangs in allen Punkten die Temperatur u_0 erhalten und sei dann in einen Raum versetzt, der mit einer auf der Temperatur 0^0 erhaltenen Hülle umgeben ist, während die untere Fläche des unteren Cylinders auf der Temperatur 0^0 erhalten wird. Sind dann x und r die Entfernungen eines Punktes von der unteren Grundfläche des unteren Cylinders und von der gemeinschaftlichen Axe, u die Temperatur in einem Punkte des unteren Cylin-

1) H. F. Weber, Wied. Ann. **10.** p. 103 u. 304. 1880.

Digitized by Google

ders (bei Weber einer zwischen zwei Kupferplatten befindlichen Flüssigkeitslamelle von der sehr geringen Dicke ξ), u_1 die Temperatur in einem Punkt des oberen Cylinders (bei Weber der oberen Kupferplatte von der Dicke ξ_1), k, C, S die Leitungsfähigkeit, specifische Wärme und Dichtigkeit des unteren Cylinders, k_1, C_1, S_1 dasselbe für den oberen Cylinder, h und h_1 die äussere Leitungsfähigkeit gegen Luft, h_0 eine analoge Constante, welche die äussere Leitungsfähigkeit der zwei Cylinder gegeneinander angibt, so ist:

(I) $$\frac{du}{dt} = \frac{k}{CS} \Delta u, \qquad \frac{du_1}{dt} = \frac{k_1}{C_1 S_1} \Delta u_1,$$

für $r = \varrho$ (II) $$\frac{du}{dr} + \frac{h}{k} u = 0, \qquad \frac{du_1}{dr} + \frac{h_1}{k_1} u_1 = 0,$$

für $x = 0$ (III) $$u = 0,$$

für $x = \xi + \xi_1$ (IV) $$\frac{du_1}{dx} + \frac{h_1}{k_1} u_1 = 0,$$

für $x = \xi$ (V) $$k \frac{du}{dx} = k_1 \frac{du_1}{dx}, \qquad (V_a)\quad k \frac{du}{dx} = h_0 (u_1 - u),$$

für $t = 0$ (VI) $$u = u_1 = u_0.$$

Weber setzt nun die Temperatur an der Berührungsfläche der Flüssigkeit und des Kupfers in beiden Körpern als gleich voraus, ersetzt also die Gl. (V_a) durch die Gl. $u = u_1$, während nach Poisson an der Berührungsfläche zweier verschiedenartiger Körper eine Discontinuität der Temperatur stattfinden muss, falls nicht die Constante $h_0 = \infty$ ist. Die Frage, ob eine solche Discontinuität stattfindet, ist bekanntlich experimentell von verschiedenen Beobachtern in gerade entgegengesetztem Sinne beantwortet worden, in verneinendem von G. Wiedemann[1]) für zwei Metalle, in bejahendem von Angström[2]) für zwei Metalle, von Despretz[3]) für zwei Flüssigkeiten; für eine experimentelle Erledigung der Frage sind indessen diese Beobachtungen nicht ausreichend, die letzteren schon aus dem Grunde, weil jede genauere Angabe über die Art der Beobachtung fehlt. Eine theore-

1) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **95.** p. 337. 1855.
2) Angström, Pogg. Ann. **88.** p. 165. 1853.
3) Despretz, Pogg. Ann. **142.** p. 626. 1871.

Digitized by Google

tische Begründung der Richtigkeit der Annahme Weber's werde ich im folgenden Paragraphen zu geben versuchen.

Ferner setzt Weber in Gl. (V):

$$\frac{du}{dx} = \frac{u}{\xi} = \frac{u_1}{\xi},$$

er nimmt also die Flüssigkeitslamelle als so dünn an, dass sich $u = qx$ setzen lässt, wo q von x unabhängig ist. Es ist nun schwer, im voraus zu bestimmen, wie dünn die Flüssigkeitsschicht behufs der Zulässigkeit dieser Annahme sein muss; u wird durch eine Summe von Gliedern von der Form $\sin qx$ bestimmt, wo die Constanten q die Wurzeln einer transcendenten Gleichung sind, und nur eine Untersuchung dieser Wurzeln nach der strengen Theorie kann ergeben, unter welchen Umständen dieselben klein genug sind, um $\sin qx = qx$ setzen zu können; in der That findet Weber,[1]) $u = A \sin qx\, e^{-a^2t}$, wo $q^2 = 4{,}778$[2]) ist, woraus wegen $\xi = 0{,}231$ für $x = \xi$ folgt:

$$\frac{u}{\xi} = \frac{du}{dx} \frac{\operatorname{tg} q\xi}{q\xi} = 1{,}098 \frac{du}{dx}.$$

Infolge der erwähnten Annahme Weber's lässt sich nun, wie man sieht, die Temperatur der Kupferplatte unabhängig von der der Flüssigkeit bestimmen, und es ergibt sich, dass dieselbe mit grosser Annäherung eine blosse Function der Zeit ist. Was dann weiter die Temperatur u der Flüssigkeit betrifft, so stellt Weber als die an ihrer Berührungsfläche mit der Kupferplatte geltende Bedingung die auf, dass die von der Kupferplatte verlorene Wärmemenge, welche, wenn M_1 ihre Masse bezeichnet, $= -M_1 C_1 (du_1/dt) = -M_1 C_1 (du/dt)$ gesetzt werden kann, aus zwei Theilen besteht, von denen der erste die durch ihre freie Endfläche und Seitenfläche F_1 ausgestrahlte Wärme, also $= h_1 F_1 u_1 = h_1 F_1 u$, der zweite die durch die Berührungsfläche F an die Flüssigkeit abgegebene Wärme, also $= kF(du/dx)$ ist. Weber stellt also für die Berührungsfläche die Gleichungen auf:

(a) $u = f(t)$, (b) $-M_1 C_1 \frac{du}{dt} = h_1 F_1 u + kF \frac{du}{dx}$,

1) Weber, l. c. p. 123.
2) Weber, l. c. p. 122.

Digitized by Google

neben welchen die ersten Gleichungen (I) und (II), sowie die Gleichungen (III) und (VI) zur Bestimmung von u dienen. Nach den Gl. (a) und (b) würden aber die an der Berührungsfläche stattfindenden Werthe u_ξ und $(du/dx)_\xi$ blosse Functionen der Zeit werden, woraus mittelst der Gl. (I), nämlich:

$$\frac{d^2u}{dx^2} = \frac{CS}{k}\frac{du}{dt} - \frac{d^2u}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{du}{dr}$$

dasselbe für $(d^2u/dx^2)_\xi$, durch Differentiation der vorstehenden Gleichung dasselbe für $(d^3u/dx^3)_\xi$, und so fort für sämmtliche Differentialquotienten von u nach x folgen würde; mithin würde für jedes x u von r unabhängig sein, was den Gl. (I) und (II)[1]) widerspricht. Hiernach lassen sich die von Weber aufgestellten Gleichungen nicht streng lösen, da sie nur unter der Annahme einer nach den Seiten hin unendlichen Ausdehnung der Platten miteinander vereinbar sind, welche Annahme auch die von Weber für dieselben gegebene Lösung[2]) voraussetzt. Wenn auch bei Flüssigkeiten, bei denen wir den Werth des äusseren Leitungsvermögens nicht kennen, die Berücksichtigung der am Rande stattfindenden Strahlung kein grosses physikalisches Interesse hat, so kann doch für den Fall, dass man die Methode z. B. auf schlecht leitende Metalle anwenden wollte, eine Berücksichtigung jenes Umstandes wünschenswerth sein. Da ausserdem an der Berührungsfläche jedenfalls die Gl. (V) gelten muss, so bildet die Annahme, es sei in Gl (b) du/dx von 0 verschieden, einen Widerspruch gegen die Voraussetzung der Kupferplatte als eines isothermen Raumes; setzt man aber in Gl. (b) $du/dx = 0$, so folgt das unmögliche Resultat $u_\xi = 0$, sowie denn auch ohne Rechnung einleuchtet, dass, wenn die Kupferplatte ein in strengem Sinne isothermer Raum wäre, an ihrer Berührungsfläche mit der Flüssigkeit kein Wärmefluss und folglich auch im Inneren der Flüssigkeit keine Wärmebewegung (abgesehen von der Strahlung durch die Seitenfläche) stattfinden könnte.

Schliesslich ist noch die Voraussetzung nicht streng erfüllt, dass die Unterseite der Flüssigkeit schon von Beginn

1) H. F. Weber, l. c. p. 118 u. 119, Gl. (1) u. (5).
2) l. c. p. 120, Gl. (8) u. p. 121, Gl. (9).

Digitized by Google

der Beobachtung an die constante Temperatur 0^0 der Umgebung habe. Die zwischen zwei Kupferplatten, von denen die obere ungefähr 1 cm, die untere 0,5 cm dick war, befindliche Flüssigkeitslamelle wurde in einem bestimmten Moment auf eine Eisplatte herabgelassen und sofort mit einer „dauernd auf 0^0 abgekühlten" Kappe von Kupferblech umgeben. Dabei musste nun in derselben Weise wie die obere Kupferplatte auch die untere und damit die Unterseite der Flüssigkeit erst allmählich die Temperatur 0^0 annehmen; das Problem war eigentlich das dreier Cylinder, von denen der unterste an seiner Unterseite auf der constanten Temperatur 0^0 erhalten wird. Auch dass die Hülle genau dieselbe Temperatur wie die Unterseite der unteren Kupferplatte haben sollte, ist nicht verbürgt; bezeichnen wir die Temperatur der Hülle mit 0, die der Eisplatte mit $-\tau$, so entsteht aus dieser Temperatur $-\tau$ eine stationäre Temperatur in den Cylindern, welche zu der unter der Voraussetzung $\tau = 0$ berechneten variabeln Temperatur zu addiren ist; das theoretische Problem wird also durch diesen Umstand nicht tangirt, wohl aber — und zwar in nicht unbeträchtlichem Maasse — die Berechnung der Beobachtungen, wie ich in § 6 zeigen werde.

Die im Folgenden behandelte Aufgabe dürfte auch als Beispiel der Behandlung des meines Wissens bis jetzt noch nicht streng gelösten Problems der Wärmebewegung in einem heterogenen Körper vielleicht nicht ganz ohne mathematisch-physikalisches Interesse sein; dieselbe nicht auf zwei Körper zu beschränken, dazu gab nach dem vorstehend Bemerkten das Weber'sche Problem selbst Anlass. Ich schliesse an diese theoretische Untersuchung eine Berechnung der Leitungsfähigkeit des Wassers aus den Weber'schen Beobachtungsresultaten, sowie eine Herleitung dieser Resultate aus den von Weber mitgetheilten Beobachtungsreihen.

§1. Ueber die Bedingungsgleichungen der Temperaturbewegung an der Berührungsfläche zweier verschiedenartiger Körper.

Für die Berührungsfläche zweier verschiedenartiger Körper mit den Temperaturen u und u' stellt Poisson[1]) die Gleichungen auf:

1) Poisson, Théor. math. de la Chal., p. 127.

Digitized by Google

$$k\frac{du}{dN} = k'\frac{du'}{dN} = q(u' - u), \tag{1}$$

wo k und k die Leitungsfähigkeiten sind, während dN das Element der vom ersten zum zweiten Körper gerichteten Normale der Berührungsfläche bezeichnet, und er wendet diese Gleichungen auf den Fall einer mit einer sphärischen Schicht aus anderem Stoffe bedeckten Kugel an.[1]) Für andere Fälle ist meines Wissens das Problem der Temperaturbewegung in einem homogenen Körper noch nicht streng behandelt worden; da aber bisher die Fourier-Poisson'sche Theorie allen Problemen der Temperaturbewegung zu Grunde gelegt worden ist, so erscheint es unerlässlich, sich hinsichtlich der Gültigkeit der Grenzgleichungen (1), nach denen an der Berührungsfläche zweier verschiedenartigen Körper, falls nicht $q = \infty$ ist, eine Discontinuität der Temperatur stattfinden würde, schlüssig zu machen. Ein Zweifel an der Richtigkeit dieser Gleichungen wird nun schon durch die Erwägung veranlasst, dass sie doch jedenfalls auch gültig sein müssten, wenn die zwei Körper von derselben Beschaffenheit sind, d. h. im Inneren eines Körpers; in diesem Falle würden sie aber, da dann $u' - u$ unendlich klein sein würde, entweder in $k(du/dN) = 0$ übergehen, d. h. es würde im Inneren des Körpers gar kein Wärmefluss stattfinden; oder es müsste die Constante q im Inneren eines Körpers unendlich gross sein; dann wäre aber — wie das auch die folgende Rechnung bestätigen wird — kein Grund einzusehen, weshalb sie an der Berührungsfläche zweier verschiedenartiger Körper einen endlichen Werth haben sollte. Poisson's Begründung dieser Gleichungen ist im wesentlichen folgende; dabei können wir die Berührungsfläche als eine auf der x-Axe senkrechte Ebene und die Temperatur als eine blosse Function von x und der Zeit annehmen, da sie in der Nähe der Berührungsfläche in der Richtung der Normalen sich möglicherweise sehr rasch ändern kann, dagegen in den der Berührungsfläche parallelen Richtungen nur geringe Aenderungen erfahren wird. Denken wir uns in dem ersten Körper senkrecht auf dem Element w der Berührungsfläche einen Cylinder von der

1) l. c. p. 300 ff.

Digitized by Google

sehr geringen Länge ε, welche aber grösser ist, als die Grenze l der inneren Strahlung, so erhält derselbe durch den Strahlungsaustausch mit demjenigen Theile des ersten Körpers, welcher auf der anderen Seite der durch seine zweite Grundfläche w' gelegten, der Berührungsfläche parallelen Ebene liegt, einen Wärmezuwachs Ww, wo W die durch w' gehende Wärmefluth, also:

$$W = -k\frac{du}{dx}$$

ist; durch den Strahlungsaustausch mit dem zweiten Körper erfährt er einen Wärmeverlust gleich der durch w gehenden Wärmefluth $W_0 w$, wo:

$$W_0 = q(u - u')$$

gesetzt werden kann, wobei q „vom Stoff der zwei Körper abhängt und möglicherweise auch eine symmetrische Function von u und u' ist". Der ganze Wärmezuwachs des Cylinders ist also, wenn C und S die specifische Wärme und Dichtigkeit bezeichnen:

$$W - W_0 = -k\frac{du}{dx} - q(u - u') = \varepsilon . CS\frac{du}{dt} = 0.$$

Den Ausdruck $W_0 = q(u - u')$ gibt Poisson ohne Begründung; offenbar hat er denselben analog dem entsprechenden für die Berührungsfläche eines festen oder flüssigen Körpers mit Luft geltenden Ausdruck gebildet, den er $= p(u - \zeta)$ setzt[1]), wobei er hinzufügt: „ζ est une température, qui sera la valeur de u pour laquelle le flux de chaleur serait nul; sans la definir autrement, nous l'appellerons en général la température extérieure". Eine klare Bedeutung hat aber diese „äussere Temperatur" ζ nur in dem Falle, wo die den Körper umgebende Luftschicht von einer auf der constanten Temperatur ζ erhaltenen Hülle umschlossen ist; dann kann man bekanntlich sowohl den Wärmeverlust durch den Strahlungsaustausch mit der Hülle, als auch den durch Leitung in der Luft in erster Annäherung proportional mit $u - \zeta$ setzen, mag man nun den ersteren nach dem Dulong-Petit'schen Strahlungsgesetz oder nach einem anderen, z. B. dem von Stefan[2]) aufgestellten, bestimmen. Bei der Erkaltung eines Körpers im freien Luftraum erhält man

1) l. c. p. 123. 2) Stefan, Wien. Ber., **79.** p. 391. 1879.

Digitized by Google

für W_0 einen Ausdruck von der Form $p(u-\zeta)$ unter der Voraussetzung, dass die Temperatur in einer sehr dünnen Luftschicht von der des erkaltenden Körpers u bis zu der des freien Luftraumes ζ continuirlich abnimmt. Berechnet man dagegen die oben mit W_0 bezeichnete Grösse nach den Poisson'schen Principien für zwei sich berührende, stark absorbirende, d. h. feste oder flüssige Körper, so findet man einen ganz anderen Ausdruck. Bezeichnen wir nämlich die Entfernung zweier Molecüle m, m' der zwei Körper mit r, ihre Volumina mit dv und dv', die Temperaturen der zwei Molecüle mit u und u', denjenigen Bruchtheil der von m ausgestrahlten Wärme, welcher das Molecül m' erreicht, mit p, die Dichtigkeiten und Absorptionscoëfficienten der zwei Körper, welche wir in erster Annäherung als innerhalb des Körpers constant werden annehmen dürfen, mit ϱ, q und ϱ', q', die von der Beschaffenheit der Körper unabhängige Temperaturfunction, welche das Verhältniss des Emissionsvermögens zum Absorptionsvermögen angibt, mit $F(u)$, so ist nach Poisson der Wärmeverlust von m durch den Strahlungsaustausch mit m':

$$= \frac{dv\,dv'}{4\pi r^2}\varrho q\varrho' q' p\big(F(u)-F(u')\big).$$

Es sei nun m ein Molecül des oben betrachteten Cylinders, m' irgend ein Molecül des zweiten Körpers, ξ und ξ' ihre Entfernungen von der Berührungsfläche, η' die Entfernung des Molecüls m' von der x-Axe, ϑ der Winkel zwischen r und der x-Ae, $1/\cos\vartheta = \mu$; dann ist $dv = w d\xi$,

$$\frac{dv'}{r^2} = \frac{2\pi}{r^2}\eta' d\eta' d\xi' = 2\pi\frac{(\xi+\xi')^2}{r^2}\mu\, d\mu\, d\xi' = 2\pi\frac{d\mu}{\mu}d\xi'.$$

$$p = e^{-\mu'(\varrho q\xi+\varrho' q'\xi')},$$

$$\text{also:}\quad W_0 = \tfrac{1}{2}\varrho q\varrho' q'\int_0^l d\xi\int_1^\infty\frac{d\mu}{\mu}\int_0^{l'} e^{-\mu'(\varrho q\xi+\varrho' q'\xi')}(Fu-Fu')\,d\xi',$$

mithin, da nach der Definition der Grenzen l und l' der inneren Strahlung: $e^{-\varrho q l} = e^{-\varrho' q' l'} = 0$ zu setzen ist:

$$W_0 = \tfrac{1}{2}\int_1^\infty\frac{d\mu}{\mu^2}\left[\varrho q\int_0^l e^{-\varrho q\mu\xi}Fu\,d\xi - \varrho' q'\int_0^{l'} e^{-\varrho' q'\mu\xi'}Fu'\,d\xi'\right] = W_1 - W_2.$$

Digitized by Google

Bezeichnen wir nun die Werthe von u und u' an der Berührungsfläche mit u_0 und u_0' und entwickeln $u - u_0$ und $u' - u'_0$ nach Potenzen von ξ und ξ':

$$u - u_0 = \sum_1^\infty c_s \xi^s, \qquad u' - u_0' = \sum_1^\infty c_s' \xi'^s,$$

so wird: $F(u) = F(u_0) + \sum_1^\infty \frac{F^\sigma(u_0)}{\Pi\sigma}(u-u_0)^\sigma = F(u_0) + \sum_1^\infty a_n \xi^n,$

$$F(u') = F(u_0') + \sum_1^\infty \frac{F^\sigma(u_0')}{\Pi\sigma}(u'-u_0')^\sigma = F(u_0') + \sum_1^\infty a_n' \xi'^n,$$

also: $\varrho q \int_0^l e^{-\varrho q \mu \xi} F(u)\, d\xi = \frac{1}{\mu} F(u_0) + \varrho q \sum_1^\infty a_n \int_0^l e^{-\varrho q \mu \xi} \xi^n d\xi,$

oder da: $\int_0^l e^{-\alpha\xi} \xi^n d\xi = \frac{\Pi n}{\alpha^{n+1}} - e^{-\alpha l} \sum_0^n \binom{n}{s} \frac{\Pi s\, l^{n-s}}{\alpha^{s+1}} = \frac{\Pi n}{\alpha^{n+1}}$ ist.

$$W_1 = \tfrac{1}{2} F(u_0) \int_1^\infty \frac{du}{\mu^3} + \tfrac{1}{2} \sum_1^\infty \frac{a_n \Pi n}{(\varrho q)^n} \int_1^\infty \frac{d\mu}{\mu^{n+3}},$$

also schliesslich:

(a) $$W_0 = \tfrac{1}{4}\big(F(u_0) - F(u_0')\big) + \tfrac{1}{2} \sum_1^\infty \frac{\Pi n}{n+2} \left(\frac{a_n}{(\varrho q)^n} \quad \frac{a_n'}{(\varrho' q')^n} \right),$$

wo $a_1 = F^1(u_0) c_1 = -F^1(u_0) \left(\frac{du}{dx}\right)_0$, $a_1' = F^1(u_0') c_1' = F^1(u_0') \left(\frac{du'}{dx}\right)_0$,

$a_2 = F^1(u_0) c_2 + \frac{1}{2} F^2(u_0) c_1^2 = \frac{1}{2} F^1(u_0) \left(\frac{d^2u}{dx^2}\right)_0 + \frac{1}{2} F^2(u_0) \left(\frac{du}{dx}\right)_0^2$ u. s. w.

Nehmen wir den zweiten Körper als aus demselben Stoffe wie den ersten bestehend an, so muss der vorstehende Ausdruck in den der Wärmefluth W im Inneren des Körpers übergehen; in diesem Falle wird $a_{2n}' = a_{2n}$, $a_{2n+1}' = -a_{2n+1}$, also:

$$W = -\frac{1}{3\varrho q} F^1(u) \frac{du}{dx} + \frac{8}{3} \frac{a_3}{(\varrho q)^3} + \cdots$$

oder mit Vernachlässigung der dritten und höheren Potenzen der sehr kleinen Grösse $1/\varrho q$:

(b) $$W = -k \frac{du}{dx}, \qquad \text{wo } k = \frac{1}{3\varrho q} F^1(u),$$

Digitized by Google

was mit dem von Poisson[1]) berechneten Werth übereinstimmt. Bezeichnen wir bei zwei verschiedenartigen Körpern die den Temperaturen u_0 und u_0' entsprechenden Werthe von k und k' mit k_0 und k_0' und setzen $\frac{1}{2}(Fu_0 - Fu_0') = \alpha$, so können wir mit Vernachlässigung der höheren Potenzen die Gl. (a) schreiben:

$$(c) \qquad W_0 = -\tfrac{1}{2}k_0\left(\frac{du}{dx}\right)_0 - \tfrac{1}{2}k_0'\left(\frac{du'}{dx}\right)_0 + \alpha.$$

Danach ist der Wärmezuwachs des oben betrachteten Cylinders und eines gleichlangen entsprechenden Cylinders im zweiten Körper:

$$(d)\begin{cases} Z = W - W_0 = -k\frac{du}{dx} + \frac{1}{2}k_0\left(\frac{du}{dx}\right)_0 + \frac{1}{2}k_0'\left(\frac{du'}{dx}\right)_0 - \alpha = \varepsilon . CS\frac{du}{dt}, \\ Z' = W_0 - W' = k'\frac{du'}{dx} - \frac{1}{2}k_0\left(\frac{du}{dx}\right)_0 - \frac{1}{2}k_0'\left(\frac{du'}{dx}\right)_0 + \alpha = \varepsilon . CS'\frac{du'}{dt}. \end{cases}$$

Sind die zwei Körper von demselben Stoff, so müssen diese Gleichungen in die der Wärmebewegung im Inneren eines Körpers übergehen; in der That ist in diesem Falle $\alpha = 0$, und beide Gleichungen fallen zusammen in die Gleichung:

$$\varepsilon\frac{d}{dx}\left(k\frac{du}{dx}\right) = \varepsilon . CS\frac{du}{dt}.$$

Sind dagegen die zwei Körper verschieden, so gibt die Addition der Gleichungen (d), indem man die mit der unendlich kleinen Grösse ε multiplicirten Glieder weglässt:

$$(2) \qquad -k\frac{du}{dx} + k'\frac{du'}{dx} = 0,$$

wodurch nach der ersten der Gleichungen (d) α von der Ordnung ε wird; diese Gleichung reducirt sich mithin auf $\alpha = 0$, d. h.:

$$(2_a) \qquad u_0 = u_0'.$$

Die Gleichungen (2) und (2_a) sind mithin an die Stelle der Poisson'schen Gleichungen (1) zu setzen.

§ 2. Allgemeine Lösung des Problems der Temperaturbewegung für ein System von Cylindern.

Wir denken uns eine beliebige Anzahl n von Cylindern von gleichem Radius und verschiedenem Stoff mit ihren

1) l. c. p. 102.

Digitized by Google

Grundflächen aufeinander gesetzt; das ganze System habe eine in allen Punkten gleiche Anfangstemperatur u_0 und werde in einem bestimmten Moment in einen Luftraum versetzt, der mit einer auf einer constanten Temperatur, welche wir mit 0 bezeichnen, erhaltenen Hülle umgeben ist, während die untere Grundfläche des untersten Cylinders auf der constanten Temperatur 0 erhalten wird. Für irgend einen dieser Cylinder, den $i$ten von unten an, sei k_i die (als von der Temperatur unabhängig betrachtete) Leitungsfähigkeit, C_i und S_i die spec. Wärme und Dichtigkeit, h_i das äussere Leitungsvermögen der Seitenfläche gegen Luft, ξ_i die Dicke, u_i die Temperatur zur Zeit t in einem Abstande r von der gemeinschaftlichen Axe und einem Abstande $\xi_i x_i$ von der unteren Grundfläche des betreffenden Cylinders; für den obersten Cylinder sei h das äussere Leitungsvermögen, welches von dem der Seitenfläche verschieden sein kann. Wir setzen ferner für $i = 1,2,\ldots n$:

$$(1)\quad \begin{cases} C_i S_i = \zeta_i, \quad \dfrac{k_i}{\zeta_i} = a_i^2, \quad \dfrac{h_i}{k_i} = \beta_i, \quad \dfrac{h}{k_n}\xi_n = \beta\xi_n = \lambda, \quad \dfrac{k_i}{k_{i+1}}\dfrac{\xi_{i+1}}{\xi_i} = \delta_i, \\ \dfrac{d^2u}{\xi^2 dx^2} + \dfrac{d^2u}{dr^2} + \dfrac{1}{r}\dfrac{du}{dr} = \Delta u. \end{cases}$$

Dann sind, mit Berücksichtigung der Erörterungen des § 1, die Grundgleichungen:

$$\text{(I)}\quad \frac{du_i}{dt} = a_i^2 \Delta u_i, \qquad \text{(II)}\quad \frac{du_i}{dr} + \beta_i u_i = 0 \text{ für } r = \varrho,$$

$$\text{(III)}\quad u_i = u_{i+1}, \quad \delta_i \frac{du_i}{dx_i} = \frac{du_{i+1}}{dx_{i+1}} \text{ für } x_i = 1, \; x_{i+1} = 0 (i = 1,2,\ldots n-1).$$

$$\text{(IV)}\quad u_1 = 0 \text{ für } x_1 = 0, \qquad \text{(IV}_a\text{)}\quad \frac{du_n}{dx_n} + \lambda u_n = 0 \text{ für } x_n = 1,$$

$$\text{(V)}\qquad u_i = u_0 \text{ für } t = 0.$$

Wir bezeichnen mit $J(z)$ die von Lommel mit $J^0(z)$ bezeichnete Bessel'sche Function erster Art und 0ter Ordnung:

$$J(z) = \sum_0^\infty \frac{(-1)^\sigma}{(\Pi\sigma)^2}\left(\frac{z}{2}\right)^{2\sigma},$$

d. h. das für $z = 0$ endlich bleibende particuläre Integral der Differentialgleichung:

Digitized by Google

$$\frac{d^2J}{dz^2} + \frac{1}{z}\frac{dJ}{dz} + J = 0$$

und mit $J'(z) = -dJ/dz$ die entsprechende Bessel'sche Function erster Ordnung; ferner mit $p_{i\tau}$ eine der unendlich vielen Wurzeln der Gleichung:

$$\frac{p_{i\tau} J'(p_{i\tau})}{J(p_{i\tau})} = \varrho\beta_i, \qquad \text{und setzen:} \tag{2}$$

$$\frac{p_{i\tau}^2}{\varrho^2} + \frac{q_{i\tau}^2}{\xi_i^2} = \frac{\mu_{\sigma s}^2}{a_i^2}, \tag{3}$$

$$\varphi_{i\tau} = B_{i\tau}\frac{\sin(q_{i\tau}x_i)}{q_{i\tau}} + C_{i\tau}\cos(q_{i\tau}x_i). \tag{4}$$

Dann werden die Gl. (I) und (II) erfüllt durch den Ausdruck:

$$\frac{u_i}{u_0} = {}_\sigma\sum{}_s\sum A_{\sigma s} e^{-\mu_{\sigma s}^2 t} {}_\tau\sum \frac{J\left(p_{i\tau}\frac{r}{\varrho}\right)}{J(p_{i\tau})}\varphi_{i\tau}, \tag{A}$$

wo sich die Summation nach τ auf sämmtliche Wurzeln der Gl. (2), die Summation nach σ und s auf sämmtliche Wurzeln einer gewissen Gleichung für $\mu_{\sigma s}^2$ bezieht. $\mu_{\sigma s}^2$ und $A_{\sigma s}$ sind von i und τ unabhängig; $q_{i\tau}$, $B_{i\tau}$, $C_{i\tau}$ sind, wie sich weiter unten ergeben wird, zugleich von σ und s abhängig und sollten daher eigentlich mit $q_{i\tau}^{\sigma s}$ bezeichnet werden, ich lasse aber zur Vereinfachung die oberen Indices fort. Die Gleichungen (III) gehen über in:

$$\text{(a)} \quad \begin{cases} {}_\tau\sum \frac{J\left(p_{i\tau}\frac{r}{\varrho}\right)}{J(p_{i\tau})}\left(B_{i\tau}\frac{\sin q_{i\tau}}{q_{i\tau}} + C_{i\tau}\cos q_{i\tau}\right) = {}_\tau\sum \frac{J\left(p_{i+1,\tau}\frac{r}{\varrho}\right)}{J(p_{i+1,\tau})} C_{i+1,\tau}, \\ \delta_i {}_\tau\sum \frac{J\left(p_{i\tau}\frac{r}{\varrho}\right)}{J(p_{i\tau})}(B_{i\tau}\cos q_{i\tau} - C_{i\tau} q_{i\tau}\sin q_{i\tau}) = {}_\tau\sum \frac{J\left(p_{i+1,\tau}\frac{r}{\varrho}\right)}{J(p_{i+1,\tau})} B_{i+1,\tau}. \end{cases}$$

Nun ergibt sich aus bekannten Eigenschaften der Bessel'schen Functionen leicht folgender Satz: „Soll für alle Werthe von r zwischen 0 und ϱ:

$${}_s\sum A_s \frac{J\left(p_s\frac{r}{\varrho}\right)}{J(p_s)} = f(r)$$

sein, wo das Summenzeichen sich auf sämmtliche Wurzeln p_s der Gl. (2) bezieht, so muss:

Digitized by Google

(b) $$A_s = \frac{2 p_s^2}{\varrho^2 (p_s^2 + \varrho^2 \beta^2) \int_0^\varrho r f(r) J\left(p_s \frac{r}{\varrho}\right) dr}$$

sein.“ Schreiben wir also die Gleichungen (a) in der Form:

$$\sum_\tau A_{i\tau} \frac{J\left(p_{i\tau} \frac{r}{\varrho}\right)}{J(p_{i\tau})} = \sum_\tau A_{i+1,\tau} \frac{J\left(p_{i+1,\tau} \frac{r}{\varrho}\right)}{J(p_{i+1,\tau})}$$

und setzen:

(5) $$\frac{1}{1 + \frac{\varrho^2 \beta_i^2}{p_{i\tau}^2}} = \lambda_{i\tau}, \qquad \beta_i - \beta_{i+1} = \varepsilon_i,$$

so folgt aus (b) mittelst bekannter Eigenschaften der Bessel'schen Functionen:

$$A_{i+1,\tau} = 2 \varrho \varepsilon_i \lambda_{i+1,\tau} \sum_{\tau'} \frac{A_{i\tau'}}{p_{i\tau'}^2 - p_{i+1,\tau}^2}.$$

Dadurch gehen die Gleichungen (a) über in:

(6)
$$\begin{cases} B_{i+1,\tau} = 2 \varrho \varepsilon_i \delta_i \lambda_{i+1,\tau} \sum_{\tau'} \frac{1}{p_{i\tau'}^2 - p_{i+1,\tau}^2} (B_{i\tau'} \cos q_{i\tau'} - C_{i\tau'} q_{i\tau'} \sin q_{i\tau'}), \\ C_{i+1,\tau} = 2 \varrho \varepsilon_i \lambda_{i+1,\tau} \sum_{\tau'} \frac{1}{p_{i\tau'}^2 - p_{i+1,\tau}^2} \left(B_{i\tau'} \frac{\sin q_{i\tau'}}{q_{i\tau'}} + C_{i\tau'} \cos q_{i\tau'} \right). \end{cases}$$

Schliesslich gehen die Gl. (IV) über in:

(6_a) $$C_{1\tau} = 0,$$

(6_b) $$C_{n\tau} = H_{n\tau} B_{n\tau}, \quad \text{wo} \quad H_{n\tau} = \frac{\cos q_{n\tau} + \lambda \frac{\sin q_{n\tau}}{q_{n\tau}}}{q_{n\tau} \sin q_{n\tau} - \lambda \cos q_{n\tau}}.$$

Aus den Gl. (6) lassen sich unter Berücksichtigung von (6_a) $B_{i\tau}$ und $C_{i\tau}$ linear durch $B_{1\tau'}$ ausdrücken, in der Form:

(7) $$B_{i\tau} = \sum_{\tau'} P_{i\tau'}^{\tau} B_{1\tau'}, \qquad C_{i\tau} = \sum_{\tau'} Q_{i\tau'}^{\tau} B_{1\tau'},$$

wodurch die Gl. (6_b) übergeht in:

(8) $$\sum_{\tau'} \left(H_{n\tau} P_{n\tau'}^{\tau} - Q_{n\tau'}^{\tau} \right) B_{1\tau'} = 0.$$

Ist Δ die Determinante dieses Systems linearer Gleichungen, in denen für τ und τ' alle den Wurzeln $p_{i\tau}$ entsprechenden Zahlen 0, 1, ... ∞ zu setzen sind, so folgt aus (8) die Gleichung:

(9) $$\Delta = 0,$$

Digitized by Google

welche, wenn man darin alle den verschiedenen Werthen von i und τ entsprechenden Constanten $q_{i\tau}$ nach (3) durch $\mu^2_{\sigma s}$ ausdrückt, in eine transcendente Gleichung für $\mu^2_{\sigma s}$ übergeht, auf deren Wurzeln sich die Summation nach σ und s in der Gl. (A) bezieht; durch diese Wurzeln sind dann nach (3) sämmtliche Grössen:

$$q^2_{i\tau} = \xi_i^2 \left(\frac{\mu^2_{\sigma s}}{a_i^2} - \frac{p^2_{i\tau}}{\varrho^2} \right)$$

bestimmt. Wenn wir ferner einem der Coëfficienten $B_{1\tau}$ einen willkürlichen Werth geben, z. B. $B_{1\sigma} = 1$ setzen, was wegen des in dem Ausdruck (A) vorkommenden Factors $A_{\sigma s}$ gestattet ist, so ergeben sich aus den Gleichungen (8) alle übrigen, einer bestimmten Wurzel $\mu^2_{\sigma s}$ entsprechenden Coëfficienten $B_{1\tau}$, und endlich aus den Gleichungen (7) sämmtliche dieser Wurzel entsprechende Coëfficienten $B_{i\tau}$, $C_{i\tau}$.

Schliesslich sind noch die Coëfficienten $A_{\sigma s}$ der Gleichung (A) mittelst der Anfangsbedingung $u_i = u_0$ für $t = 0$, d. h.:

$$\sum_{\sigma} \sum_{s} A_{\sigma s} \sum_{\tau} \frac{J\left(p_{i\tau} \frac{r}{\varrho}\right)}{J(p_{i\tau})} q_{i\tau} = 1, \text{ oder kürzer: } \sum_{\sigma} \sum_{s} A_{\sigma s} u^i_{\sigma s} = 1$$

zu bestimmen; dies geschieht mittelst eines bekannten, sich mit Leichtigkeit aus dem Green'schen Theorem ergebenden Satzes von Poisson, nach welchem die Summe der über je einen der Körper (dessen Volumenelement dv_i sei) ausgedehnten Integrale:

$$\text{(c)} \qquad \sum_{i}^{n} \zeta_i \int u^i_{\sigma s} u^i_{\sigma' s'} \, dv_i = o$$

ist, wenn σ, s und σ', s' sich auf zwei verschiedene der möglichen Werthe von $\mu^2_{\sigma s}$ beziehen. Soll nämlich für $t = 0$:

$$\frac{u_i}{u_0} = \sum_{\sigma} \sum_{s} A_{\sigma s} u^i_{\sigma s} = f_i(x, y, z)$$

sein, so folgt aus (c):

$$\sum_{i}^{n} \zeta_i \int u^i_{\sigma s} f_i \, dv_i = A_{\sigma s} \sum_{i}^{n} \zeta_i \int (u^i_{\sigma s})^2 dv_i, \qquad \text{also:}$$

$$\text{(10)} \qquad A_{\sigma s} = \frac{Z_{\sigma s}}{N_{\sigma s}},$$

Digitized by Google

wo: $Z_{as} = i\sum_1^n \zeta_i \int u_{as}^i f_i \, dv_i, \qquad N_{as} = i\sum_1^n \zeta_i \int (u_{as}^i)^2 \, dv_i,$

mithin in unserem Falle, wo $dv_i = 2\pi r\, dr \,.\, \xi_i\, dx_i$, $f_i = 1$ ist,

$$Z_{as} = i\sum_1^n \xi_i \zeta_{i\tau} \sum \int_0^\varrho \frac{J\left(p_{i\tau}\frac{r}{\varrho}\right)}{J(p_{i\tau})} r\, dr \int_0^1 \varphi_{i\tau}\, dx_i,$$

$$N_{as} = i\sum_1^n \xi_i \zeta_{i\tau} \sum \tau' \sum \int_0^\varrho \frac{J\left(p_{i\tau}\frac{r}{\varrho}\right)}{J(p_{i\tau})} \frac{J\left(p_{i\tau'}\frac{r}{\varrho}\right)}{J(p_{i\tau'})} r\, dr \int_0^1 \varphi_{i\tau}\varphi_{i\tau'}\, dx_i.$$

Nun ist: $\int_0^\varrho J\left(p_{i\tau}\frac{r}{\varrho}\right) r\, dr = \frac{\varrho^2}{p_{i\tau}} J'(p_{i\tau}) = \frac{\varrho^2 \beta_i}{p_{i\tau}^2} J(p_{i\tau}),$

(d) $$\int_0^\varrho J\left(p_{i\tau}\frac{r}{\varrho}\right) J\left(p_{i\tau'}\frac{r}{\varrho}\right) r\, dr = o,$$

wenn τ und τ' verschieden sind,

$$\int_0^\varrho \left[J\left(p_{i\tau}\frac{r}{\varrho}\right)\right]^2 r\, dr = \frac{\varrho^2}{2\lambda_{i\tau}} [J(p_{i\tau})]^2, \text{ mithin:}$$

(11)
$$\begin{cases} Z_{as} = i\sum_1^n 2\varrho\beta_i \xi_i \zeta_{i\tau} \sum \frac{1}{p_{i\tau}^2} \int_0^1 \varphi_{i\tau}\, dx_i \\ = 2i\sum_1^n 2\varrho\beta_i \xi_i \zeta_{i\tau} \sum \frac{1}{p_{i\tau}^2} \left[\frac{2\sin^2\frac{1}{2} q_{i\tau}}{q_{i\tau}^2} B_{i\tau} + \frac{\sin q_{i\tau}}{q_{i\tau}} C_{i\tau}\right] \\ = 2i\sum_1^n 2\varrho\beta_i \xi_i \zeta_{i\tau} \sum \frac{Z'_{i\tau}}{p_{i\tau}^2}. \end{cases}$$

(11a)
$$\begin{cases} N_{as} = i\sum \xi_i \zeta_{i\tau} \sum \frac{1}{\lambda_{i\tau}} \int_0^1 (\varphi_{i\tau})^2 dx_i \\ = i\sum_1^n \xi_i \zeta_{i\tau} \sum \frac{1}{\lambda_{i\tau}} \left[\frac{1}{q_{i\tau}^2}\left(1 - \frac{\sin 2q_{i\tau}}{2q_{i\tau}}\right) B_{i\tau}^2 + \left(1 + \frac{\sin 2q_{i\tau}}{2q_{i\tau}}\right) C_{i\tau}^2 \right. \\ \left. + \frac{2\sin^2 q_{i\tau}}{q_{i\tau}^2} B_{i\tau} C_{i\tau}\right] = i\sum_1^n \xi_i \zeta_{i\tau} \sum \frac{N'_{i\tau}}{\lambda_{i\tau}}. \end{cases}$$

Digitized by Google

Aus der Gl. (c) folgt noch in bekannter Weise, dass sämmtliche Wurzeln $\mu_{\sigma s}^2$ der Gl. (9), mithin zufolge der Gl. (3) auch sämmtliche Constanten $q_{i\tau}^2$ reell sind. Es sind mithin, auch wenn die $q_{i\tau}^2$ negativ sind, die Coëfficienten der Unbekannten B und C in den Gl. (6), also auch diese Grössen selbst, folglich auch die Functionen $\varphi_{i\tau}$ der Gl. (A) reell.

Somit ist das Problem auf die Auflösung der transcendenten Gl. (9) und des linearen Gleichungssystems (8) zurückgeführt. Die in der Natur vorkommenden Werthe der Grössen $h/k = \beta$ sind sehr klein; so ist z. B., cm und Minute als Einheiten genommen, für Kupfer $k = 50$ [1]), $h = 0{,}006$ [2]), also $\beta = 0{,}00012$; für Eisen $\beta = 0{,}000943$ [3]); daher lässt sich diese Auflösung ohne Schwierigkeit mit jedem gewünschten Grade der Näherung bewerkstelligen. Ich will die Rechnung im folgenden § mit Vernachlässigung der zweiten und höheren Potenzen der β durchführen. Ueber $\lambda = \xi_n \beta$ mache ich vorläufig keine Annahme, da dasselbe je nach der Grösse von ξ_n alle möglichen Werthe von 0 bis ∞ haben kann.

Ich schliesse hieran einige Bemerkungen über die Wurzeln der Gl. (2). Dass dieselben sämmtlich reell sind, folgt aus der Gl. (d); dass sie paarweise gleich und von entgegengesetztem Zeichen sind, folgt unmittelbar aus der Form der Gleichung; in (A) sind nur die positiven Wurzeln zu nehmen. Bezeichnet man mit z_s eine der unendlich vielen positiven Wurzeln der Gl. $J(z) = 0$, welche bekanntlich ebenfalls sämmtlich reell und paarweise gleich und von entgegengetztem Zeichen sind, und zerlegt die Function $zJ^1(z)/J(z)$ in Partialbrüche:

$$\frac{z J^1(z)}{J(z)} = -2z^2 \sum_0^\infty{}_s \frac{1}{z^2 - z_s^2},$$

so sieht man sofort, dass diese Function beständig wachsend zwischen $z = 0$ und $z = z_0 - 0$ von 0 zu $+\infty$, zwischen $z_s + 0$ und $z_{s+1} - 0$ von $-\infty$ zu $+\infty$ übergeht, also in jedem

1) H. F. Weber, Berl. Ber. 1880.
2) H. F. Weber, Wied. Ann. **10.** p. 129. 1880.
3) Kirchhoff u. Hansemann, Wied. Ann. **9.** p. 15. 1880.

Digitized by Google

dieser Intervalle ein- und nur einmal $= \varrho\beta$ wird; die Gl. (2) hat also unendlich viele reelle Wurzeln, von denen die kleinste p_0 zwischen 0 und z_0, von den übrigen je eine p_s zwischen z_s und z_{s+1} liegt, und zwar hinter der in diesem Intervall liegenden Wurzel π_s der Gl. $J^1(z)=0$. Um p_s in eine nach Potenzen von $\varrho\beta = c$ fortschreitende Reihe zu entwickeln, setzen wir:

$$p_s^2 = z = \pi_s^2 + \delta_1 c + \delta_2 c^2 + \delta_3 c^3 + \ldots .$$

Nun ist bekanntlich, wenn wir die Bessel'sche Function $n$ter Ordnung mit $J^n(z)$ bezeichnen:

$$\frac{d^n J(\sqrt{z})}{dz^n} = \frac{(-1)^n}{(2\sqrt{z})^n} J^n(\sqrt{z}), \quad \frac{d^n(\sqrt{z}\,J^1(\sqrt{z}))}{dz^n} = \tfrac{1}{2}\frac{(-1)^{n-1}}{(2\sqrt{z})^{n-1}} J^{n-1}(\sqrt{z}),$$

wodurch die Gl. (2) oder $\sqrt{z}\,J^1(\sqrt{z}) = c\,J(\sqrt{z})$ übergeht in:

$$\sum_1^\infty{}^n \frac{c^n}{H_n}(\delta_1 + \delta_2 c + \delta_3 c^2 + \ldots)^n \frac{(-1)^{n-1} J^{n-1}(\pi_s)}{2^n \pi_s^{n-1}}$$

$$= \sum_0^\infty{}^n \frac{c^{n+1}}{H_n}(\delta_1 + \delta_2 c + \ldots)^n \frac{(-1)^n J^n(\pi_s)}{2^n \pi_s^n} \quad \text{oder}$$

$$\text{(e)} \qquad \sum_0^\infty{}^n (-1)^n \frac{J^n(\pi_s)}{\pi_n^s} \frac{c^n}{2^n H_n}\left[\frac{1}{2(n+1)}(\delta_1 + \delta_2 c + \ldots)^{n+1} - (\delta_1 + \delta_2 c + \ldots)^n\right] = 0,$$

woraus sich durch Gleichsetzung der Coëfficienten gleichhoher Potenzen von c die δ berechnen lassen. Man erhält auf diesem Wege:

$$\delta_1 = 2, \ \delta_2 = 0, \ \delta_3 = -\frac{2}{3\pi_s^2}, \ \delta_4 = \frac{1}{\pi_s^4} \text{ etc.}$$

Für die kleinste Wurzel p_0 gelten diese Werthe nicht, da $\pi_0 = 0$ ist; man hat für diesen Fall in (e):

$$\frac{J^n(\pi_0)}{\pi_0^n} = \frac{1}{2^n H_n}$$

zu setzen, wodurch sich ergibt:

$$\delta_1 = 2, \quad \delta_2 = -\tfrac{1}{2}, \quad \delta_3 = \tfrac{1}{12}, \quad \delta_4 = -\tfrac{1}{192} \text{ etc.}$$

Es ist also:

$$\text{(12)} \qquad \begin{cases} p_0^2 = 2\varrho\beta - \frac{1}{2}(\varrho\beta)^2 + \frac{1}{12}(\varrho\beta)^3 - \frac{1}{192}(\varrho\beta)^4 + \cdots \\ p_s^2 = \pi_s^2 + 2\varrho\beta - \frac{3}{2\pi_s^2}(\varrho\beta)^3 + \frac{1}{\pi_s^4}(\varrho\beta)^4 + \cdots \end{cases}$$

Digitized by Google

Die ersten Werthe der π_s sind:

$$\pi_1 = 3{,}8316, \quad \pi_2 = 7{,}0156, \quad \pi_3 = 10{,}1, \quad \pi_4 = 13{,}3, \quad \pi_5 = 16{,}4, \quad \pi_6 = 19{,}6, \quad \pi_7 = 22{,}7,$$

und $\pi_{s+1} - \pi_s$ nähert sich mit wachsendem s abnehmend unbegrenzt dem Werthe π. Da hiernach die Coëfficienten der Potenzen von $\varrho\beta$ in (12) eine rasch abnehmende Reihe bilden, so kann man wegen der Kleinheit von β bei nicht übermässig grossem Werthe von ϱ die Ausdrücke (12) auf die ersten Glieder beschränken.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

p. 426

VIII. *Magnetische Untersuchungen.*

Zweite Abhandlung:

Ueber die magnetische Nachwirkung; von Felix Auerbach.

1. Unter den Hypothesen, welche der Poisson'schen, und ebenso jeder anderen, bisher streng durchgeführten Theorie des Magnetismus zu Grunde liegen, befindet sich auch diese, dass der magnetische Zustand, in welchem ein Körper zu irgend einer Zeit sich befindet, nur abhängig sei von den zu dieser Zeit auf ihn wirkenden Kräften. Diese Hypothese ist in keinem Falle streng, in vielen Fällen aber auch nicht näherungsweise erfüllt, und als die Ursache hiervon lässt sich eine, wie es scheint, in der Natur sehr verbreitete Erscheinung, die Nachwirkung, betrachten.

2. Unter Nachwirkung kann man zweierlei Erscheinungen verstehen; erstens solche, welche darin bestehen, dass der Zustand eines Körpers während der Wirkung einer constanten Kraft oder nach deren Aufhören sich ändert; und zweitens solche, wonach die von einer Kraft in einem Körper erzeugte Wirkung zwar constant, ihrem Betrage nach aber nicht nur von der Grösse der Kraft, sondern auch von den vorher wirksam gewesenen Kräften, resp. von den durch diese hervorge-

Digitized by Google

rufenen, vorhergegangenen Zuständen des Körpers abhängig ist. Im Gebiete der Elasticität sind beide Klassen von Nachwirkungserscheinungen seit längerer Zeit bekannt; der Name der „magnetischen Nachwirkung" findet sich zuerst bei F. Kohlrausch, bei Gelegenheit elastischer Untersuchungen[1]); der Erste aber, welcher diese Erscheinungen als solche ins Auge fasste, war Fromme[2]), und zwar handelt es sich hier um die Nachwirkung zweiter Art; für diejenige erster Art habe ich[3]), ohne jene Bezeichnungen von Kohlrausch und Fromme zu kennen, mich desselben Ausdrucks bedient. Zur zweiten Art magnetischer Nachwirkung gehören übrigens auch zwei längst bekannte, nur nicht als solche erkannte Erscheinungen, nämlich erstens ein gewisser Kreisprocess, welcher sicherlich vielen Beobachtern im Gebiete der magnetischen Erscheinungen aufgefallen ist, auf welchen z. B. O. E. Meyer und ich[4]) bei Gelegenheit einer Untersuchung der Gramme'schen Maschine hingewiesen haben, welcher aber erst von Warburg[5]) eingehend studirt worden ist. Von diesem Kreisprocess wird hier noch die Rede sein. Der andere oben gedachte Fall ist die Erscheinung des permanenten Magnetismus, dessen Natur als Nachwirkungsphänomen sich im Laufe der folgenden Betrachtungen deutlich herausstellen wird.

3. In der vorliegenden Abhandlung ist ausschliesslich von der Nachwirkung zweiter Art die Rede. Die allgemeinste, hier zu beantwortende Frage lautet: Wie hängt der von einer äusseren Kraft i erzeugte oder, reservirter ausgedrückt, der ihr entsprechende Magnetismus m[6]) von den vorhergegangenen Kräften $J_1 \ldots J_p \ldots J_z$, resp. von den ihnen entsprechenden vorhergegangenen Zuständen $M_1 \ldots M_p \ldots M_z$ ab? Diese Frage

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. **128.** p. 4. 1866.

2) Fromme, Wied. Ann. **4.** p. 88. 1878.

3) Auerbach, Wied. Ann. **5.** p. 489. 1878.

4) O. E. Meyer u. Auerbach, Wied. Ann. **8.** p. 498. 1879.

5) Warburg, Ber. d. Nat. Ges. zu Freiburg i/Br. **8.** p. 1. 1881.

6) Unter Magnetismus schlechthin ist hier stets der ganze Magnetismus verstanden.

Digitized by Google

habe ich, so viel ich weiss, zum ersten mal systematisch zu beantworten gesucht. Da sie complicirter ist, als sie auf den ersten Blick zu sein scheint, so habe ich zunächst das in erster Linie Wesentliche ins Auge gefasst; aus demselben Grunde betrachte ich zunächst nur das Qualitative der Erscheinungen und hebe die Messungen und Tabellen bis für später auf.

Die Versuchsanordnung war der bei meiner ersten magnetischen Untersuchung[1]) benutzten gleich. Der meist benutzte weiche Eisenkörper war ein Hohlcylinder von 148,1 mm Länge und 17,8 mm Dicke; die Dicke des Mantels betrug 1,6 mm, diejenige jeder der beiden Endplatten 1,5 mm. Magnetisirende Kraft und Magnetismus sind im Folgenden in willkürlicher Einheit (Scalentheilen) angegeben. Der Eisenstab blieb während jener Versuchsreihe in der Spirale und wurde vor Erschütterungen möglichst geschützt.

4. Zunächst wurde der Kraft i nur eine einzige Kraft J vorausgeschickt. Erhielt dieselbe verschiedene positive Werthe, so zeigte sich, dass m constant war für alle $J < i$, dagegen variabel für alle $J > i$, und zwar nahm m mit J in diesem Falle zu. Der constante Werth von m für $0 < J < i$ möge vorläufig der Normalwerth, die Abweichung von ihm die Nachwirkung genannt werden. Hieraus könnte man geneigt sein, zu schliessen, dass nur grössere Kräfte auf kleinere Nachwirkung ausüben, nicht aber umgekehrt. Dass dieser Schluss nicht allgemein richtig ist, findet man schon, wenn man nun dem J verschiedene negative Werthe gibt; es ist dann m kleiner, als wenn J positiv und kleiner als i ist, und zwar desto kleiner, je kleiner (im algebraischen Sinne, nicht absolut, wie stets im Folgenden) J ist. Dass aber auch die in dem Gebiete zwischen 0 und i liegenden J Nachwirkung ausüben können, und dass dieselbe hier nur nicht zur Geltung gelangt, lehrt das Folgende.

5. Man schicke jetzt nämlich der Kraft i zwei Kräfte J_1 J_2 voran. Der Werth, welchen m haben würde, wenn nur J_1 voranginge, sei m_1; die entsprechende Bedeutung habe

1) Auerbach, Wied. Ann. 11. p. 353. 1880.

Digitized by Google

m_2. Dann findet man Folgendes: Beim Vorangehen beider Kräfte erhält m den Werth m_1, wenn J_2 zwischen J_1 und i liegt, dagegen den Werth m_2, wenn dies nicht der Fall ist, wenn also J_1 entweder jenseits J_1 oder jenseits i liegt. Im ersten Falle will ich sagen: J_1, im zweiten J_2 sei für die Nachwirkung massgebend. Es folgt hieraus, dass J_2, welches dem i unmittelbar vorgeht, nicht immer auf dasselbe Nachwirkung ausübt, selbst dann nicht immer, wenn es grösser als i ist. Dies zeigt, weshalb bei den zuerst ausgeführten Versuchen kleinere J keine Nachwirkung zeigen. Da nämlich vor jedem J der Strom unterbrochen wurde, so ist die vollständige Reihe der Kräfte in diesem einfachsten Falle 0, J, i, und es üben $J < i$ deshalb keine Nachwirkung aus, weil sie zwischen der zweitvorhergehenden Kraft 0 und i liegen. In der That: in der Reihe 0, J_1, J_2, i, wo $J_1 > i$, $J_2 < i$ ist, kommt die Nachwirkung von J_2 zur Geltung, J_2 ist für die Nachwirkung massgebend, obgleich es kleiner als i ist.

6. Wenn mehr als zwei Kräfte J vorangehen, z. B. deren drei, so bleibt noch ein durch den Versuch zu entscheidender Zweifel bestehen. Es sind drei Fälle möglich. In der Reihe 0, J_1, J_2, J_3, i kann erstens jedes der J der Grösse nach zwischen seinen zeitlichen Nachbarn liegen; dann hat m den Normalwerth m_0. Zweitens können zwar J_1 und J_2 zwischen 0 und i, J_3 aber ausserhalb liegen; dann ist J_3 massgebend, und es wird $m = m_3$. Dasselbe gilt überhaupt immer dann, wenn J_2 und J_3 auf verschiedenen Seiten von i liegen. Liegt J_3 zwischen J_2 und i, aber nicht J_2 zwischen J_1 und i, so erhält man m_2, und in dem für J_1 entsprechenden Falle m_1. Das alles lässt sich von vornherein angeben und wird durch den Versuch bestätigt. Es kann aber auch der dritte Fall vorkommen, dass J_1 nicht zwischen 0 und i, J_2 zwischen J_1 und i, aber wiederum nicht J_3 zwischen J_2 und i liegt, dass also entweder:

$0 < J_1 > J_2 < J_3 > i\,(J_2 > i)$, oder $0 > J_1 < J_2 > J_3 < i\,(J_2 < i)$

ist; und in diesem Falle muss der Versuch entscheiden, ob J_1 oder J_3 für die Nachwirkung massgebend ist. Er lehrt,

Digitized by Google

dass J_3 nur dann massgebend ist, wenn es nicht nur ausserhalb des Intervalls J_2 bis i, sondern auch ausserhalb des Intervalls J_1 bis i liegt.[1])

7. Hiermit sind alle möglichen Fälle, nicht nur für drei, sondern auch für beliebig viele vorangehende Kräfte erledigt, und man erhält das folgende Gesetz, welches ich, um mich bequem darauf beziehen zu können, das Grundgesetz der magnetischen Nachwirkung nenne:

Wenn der Kraft i, welche, unmittelbar auf die Kraft 0 folgend, den Magnetismus m_0 erzeugen würde, eine Reihe von Kräften $J_1 \ldots J_p \ldots J_z$ vorangeht, so entspricht ihr ein anderer Magnetismus m, welcher sich von m_0 um die Nachwirkung δ unterscheidet. Für diese Nachwirkung ist die erste der vorangehenden Kräfte J_1 so lange massgebend, als alle folgenden J der Grösse nach zwischen ihr und i liegen, und dasselbe gilt von jeder folgenden Kraft J, falls sie nicht selbst in dem bezeichneten Intervalle liegt.

Der zweite Theil dieses Satzes ist so gefasst, als ob die Versuchsreihe eben erst in der Ausführung begriffen wäre. Statt dessen kann man diesem zweiten Theil auch folgenden, dem vollendeten Versuche besser entsprechenden Ausdruck geben: Unter den vorangehenden Kräften ist für die Nachwirkung massgebend die erste derjenigen Kräfte, auf welche nur noch der Grösse nach zwischen ihr und der Kraft i liegende Kräfte folgen.

8. Enthielte dieser Satz die genaue und vollständige Beschreibung der magnetischen Nachwirkung, so würde es keine Schwierigkeit haben, dieselbe nunmehr auch messenden Versuchen zu unterwerfen. Aber keines von beiden ist der Fall. Die erste und wesentlichste Abweichung vom Grundgesetze ist folgende. Es ist zwar stets die durch dasselbe bestimmte unter den vorangehenden Kräften für die Nachwirkung massgebend, aber nicht immer sind die

1) Die obige, etwas complicirte Ausdrucksweise vereinfacht sich, wenn man blos positive Werthe in Betracht zieht.

Digitized by Google

übrigen ganz ohne Einfluss, und zuweilen erreicht dieser Einfluss eine beträchtliche Grösse. Es hat dann bei Ausübung der Kräfte $0, J_1 \ldots i$ der Magnetismus m keinen der Werthe m_0, $m_1 \ldots$, sondern den Werth m_k', welcher einem dieser Werthe m_k nur mehr oder weniger nahe kommt. Das zeigt sich z. B., wenn man für ein gegebenes i den Magnetismus m als Function des vorangehenden J ermitteln soll. Es werde i als positiv vorausgesetzt und mit dem grössten Werthe von J, welcher überhaupt zur Anwendung gelangen soll, etwa J_{10}, begonnen. Das hat keine Schwierigkeit; man findet m_{10}. Lässt man nun die Kräfte J_9, i wirken, sodass die vollständige Reihe derselben $J_{10}\ i\ J_9\ i$ ist, so entsteht die Frage: liefert diese Reihe m_{10} oder m_9? Das Grundgesetz lässt hier unentschieden, ob J_{10} oder J_9 massgebend ist; denn auf J_{10} folgt i, also eine gerade an der Grenze des Intervalls J_{10} bis i gelegene Kraft, und es ist zweifelhaft, ob die Grenzen einzuschliessen oder auszuschliessen sind. Nehmen wir für einen Augenblick an, sie seien einzuschliessen, die Reihe $J_{10}\ i\ J_9\ i$ liefert dann den Werth m_{10}; die Reihe $J_{10}\ i-\varepsilon\ J_9\ i$ aber den Werth m_9, also einen um eine endliche Grösse verschiedenen Werth, selbst wenn ε unendlich klein ist; es würde also ein Sprung in dem Werthe von m stattfinden. Dasselbe Resultat würde man auch bei Ausschluss der Grenzen erhalten. Diese Betrachtung macht es schon von vornherein unwahrscheinlich, dass das Grundgesetz streng gelte. Die Erfahrung bestätigt diesen Schluss; sie zeigt, dass der Werth, welchen m in der Reihe der Kräfte $J_{10}\ i\ J_9\ i$ erhält, zwischen m_{10} und m_9 liegt, freilich viel näher an m_{10}, und in diesem Sinne kann man, in erster Annäherung, sagen, dass im Grundgesetze die Grenzen einzuschliessen sind.

Jedenfalls ist klar, dass aus der Reihe $J_{10}\ i\ J_9\ i$ der Werth von m_9 sich nicht ableiten lässt. Man muss vielmehr eine Kraft $J_0 < i$ einschieben, also die Reihe $J_{10}\ i\ J_0\ J_9\ i$ anwenden. Hier sieht man sich einer anderen Schwierigkeit gegenüber, zwar ist nunmehr J_9 für die Nachwirkung massgebend, aber J_0 ist nicht ganz ohne Einfluss, und für verschiedene J_0 erhält man den Werth von m_9 etwas ver-

Digitized by Google

schieden. Man kann auch diese Schwierigkeit, wenigstens nahezu, beseitigen, wenn man, wie ich sagen will, den in Bezug auf die Reihe J_9 i stationären Zustand herbeiführt; zu diesem Zwecke lässt man nach der Wirkung von J_{10} und i nur einmal J_0, dann aber wiederholt J_9 und i abwechselnd wirken, bis m einen constanten Werth annimmt; es geschieht dies, je nach den Grössenverhältnissen, schon nach dem zweiten oder erst nach viel häufigerem Wechsel von J_9 und i. Der dann sich ergebende Werth m_9 ist von der Wahl von J_0 fast, wenn auch nicht gänzlich, unabhängig; man kann daher z. B. $J_0 = 0$ setzen und erhält so den wahren Werth von m_9.[1]) In ähnlicher Weise bestimmt sich m_8 u. s. w. Dagegen ist der Werth $J_0 = 0$ nicht mehr brauchbar, sobald das J, dessen Nachwirkung zu bestimmen ist, z. B. J_5, kleiner als i ist; denn da J_5 zwischen 0 und i liegt, würde man m_0, und nicht m_5 erhalten; man muss hier ein $J_0 > i$ wählen. Am einfachsten wird der letzte Theil der Bestimmung, für welchen das nachwirkende $J < 0$ ist; hier ist überhaupt keine zweitvorhergehende Kraft nöthig; die Reihe $J_{-1}\ i\ J_{-2}\ i\ J_{-3}\ i \ldots$ gibt vielmehr schon ohne weiteres, besser aber noch bei Herbeiführung des stationären Zustandes für jedes Werthepaar die wahren Magnetismen $m_{-1}\ m_{-2}\ m_{-3}$ u. s. w.

9. Auf diese Weise erhält man eine im allgemeinen befriedigende Reihe von Werthen von m als Function von J. Nur die Werthe zu beiden Seiten von $J=i$ scheinen sich nicht fehlerfrei an einander anschliessen zu wollen. Es ist nicht schwer, den Grund dieser Erscheinung aufzufinden. Wenn nämlich die beiden der Kraft i zunächst vorangehenden Kräfte J_k J_l zu verschiedenen Seiten von i liegen, so muss nach dem Grundgesetze die letztere, J_l, massgebend für die Nachwirkung sein; sie ist es auch meist in erster Linie, und in gewissen Fällen sogar fast streng, nämlich dann, wenn sie sich von i um einen grösseren Betrag unterscheidet als J_k; wenn sie dagegen umgekehrt, im Vergleich zu J_k, sehr

1) Im Folgenden ist stets die Herstellung des in Bezug auf die betreffende Kräftefolge stationären Zustandes vorausgesetzt.

Digitized by Google

nahe an i liegt, wenn also, abgesehen vom Vorzeichen, $J_l - i$ klein gegen $J_k - i$ ist, dann erlangt J_k einen beträchtlichen, ja bis zum Ueberwiegen steigenden Einfluss auf die Nachwirkung. Es ist dies, wie leicht eingesehen werden kann, eine Erweiterung derjenigen Abweichung vom Grundgesetze, welche stattfindet, wenn unter den vorangehenden Kräften J die Kraft i selbst sich befindet, und welche oben (8) betrachtet wurde. So kommt es, dass z. B. zur Bestimmung von m_6 die Reihe der Kräfte $0\ J_6\ i$ (wo $i = J_5$ sei) unbrauchbar wird, weil J_6 im Vergleich zu 0 so nahe an i liegt, dass es nicht, wie es nach dem Grundgesetze der Fall sein müsste, massgebend für die Nachwirkung, wenigstens nicht ausschliesslich massgebend ist. Eine ähnliche Schwierigkeit stellt sich der Bestimmung von m_4, oder, allgemeiner ausgedrückt, der Bestimmung von m für Werthe von J, welche um weniges kleiner als i sind, entgegen. Die Herbeiführung des stationären Zustandes, d. h. die öftere Wiederholung der nachwirkenden Kraft und der Kraft i vermindert zwar den Einfluss der zweitvorhergehenden Kraft J_0, hebt ihn aber bei weitem nicht auf. Uebrigens tritt der stationäre Zustand in diesen Fällen ungewöhnlich spät ein, und zugleich macht sich in auffallenderer Weise als sonst diejenige Erscheinung bemerkbar, welche in einer Veränderung von m während der Wirkung der constanten Kraft i besteht, und welche im Eingange dieser Abhandlung als Nachwirkung erster Art bezeichnet wurde. Hiervon abgesehen ist das Ergebniss der soeben durchgeführten Betrachtung dies, dass von zwei vorangehenden Kräften, welche auf verschiedenen Seiten der beeinflussten i liegen, die zweite nur dann ausschliesslich massgebend für die Nachwirkung ist, wenn sie weiter als die erste von i abliegt; in jedem anderen Falle bestimmen beide gemeinschaftlich den Werth von m; dass die erste allein massgebend wäre, kommt nicht vor.

10. Bevor ich zum Ausgangspunkte dieser Betrachtung zurückkehre, d. h. zeige, wie man trotzdem alle Werthe von m finden könne, muss ich auf den dem eben betrachteten gegenüberstehenden Fall, wo beide J auf derselben Seite von

Digitized by Google

i liegen, kurz eingehen. In diesem Falle sind die Abweichungen vom Grundgesetze viel geringere. Sie sind sogar meist sehr klein und werden nur dann etwas grösser, wenn die zweite vorangehende Kraft J dem i sehr nahe kommt. Während nämlich in allen anderen Fällen die erste ausschliesslich und streng massgebend für die Nachwirkung ist, gewinnt in diesem Falle auch die zweite einen geringen Einfluss. Dass sie einen beträchtlichen oder gar überwiegenden Einfluss gewinne, wie in dem gegenüberstehenden Falle das erste J, kommt nicht vor; geschweige denn, dass sie massgebend für die Nachwirkung würde.

Diese zweite Annäherung an die Wirklichkeit ist schon eine im Allgemeinen sehr befriedigende. Es lässt sich aber doch zuweilen der Einfluss auch einer dritten und weiteren unter den vorangehenden Kräften nachweisen. Man kann hiernach schliesslich dem zweiten Theile des Grundgesetzes, am besten im Anschluss an die zweite, ihm oben (7) gegebene Gestalt eine modificirte Fassung geben; ich unterlasse es aber, weil sie ziemlich verwickelt wird, ohne doch allen in Betracht kommenden Verhältnissen Ausdruck zu geben.

11. Nunmehr kehre ich zu der Aufgabe zurück, für irgend ein gegebenes i den Magnetismus m als Function von J (resp. M) zu bestimmen. Am besten erwies sich hierzu schliesslich das folgende Verfahren. Es sei z. B. $i=10$; dann wurde die Reihe der Kräfte:

11.10.8.10.13.10.6.10.15.10.4.10. u. s. w.

ausgeübt, und so m_{11}, m_8, m_{13} u. s. w, bestimmt. Allgemein gesagt, es wurden die nachwirkenden Kräfte, mit der beeinflussten abwechselnd, in solcher Reihenfolge angewendet, dass jede folgende im Vergleich zur vorhergehenden auf der anderen Seite der beeinflussten Kraft und von dieser weiter ab lag als jene. Nach dem oben Auseinandergesetzten ist in diesem Falle jede der Kräfte nahezu ausschliesslich für die Nachwirkung auf den unmittelbar auf sie folgenden Magnetismus massgebend, namentlich nachdem durch mehrfache Aufeinanderfolge jedes J und i (11 und 10, 8 und 10) in jedem Falle der stationäre Zustand herbeigeführt ist.

Digitized by Google

Auf diese Weise erhält man die Nachwirkungen der verschiedenen J wenigstens relativ richtig, wenn es auch möglich ist, dass sie alle noch mit einem absoluten Fehler behaftet sind; denn es lässt sich nicht umgehen, dass vor der Kraft 11, der ersten, welche man absichtlich ausübt, schon andere Kräfte, bei neuen Eisenstäben ohne permanenten Magnetismus z. B. die Kraft Null gewirkt habe.

12. Ich habe auf diese Weise für eine Reihe von i-Werthen die Abhängigkeit des ganzen Magnetismus m von der nachwirkenden, und zwar möglichst ausschliesslich nachwirkenden Kraft J bestimmt und die Resultate auf Taf. III Fig. 4 graphisch dargestellt. Die Abscissen geben die Werthe von J, die Ordinaten die Werthe von m. Der jeder Curve entsprechende Werth von i ist derselben beigefügt. Der Anblick dieser Curven lehrt Folgendes: Jede derselben besitzt bei derjenigen Abscisse, welcher der Werth $J=i$ entspricht, einen Inflexionspunkt; je höher die Curve im ganzen liegt, desto weiter nach rechts liegt der Inflexionspunkt; rechts von ihm erhebt sich die Curve über die durch den Inflexionspunkt gezogene Horizontalaxe, links sinkt sie unter dieselbe herab; in beiden Theilen aber kehrt sie dieser Axe ihre concave Seite zu; für unendlich grosse negative und positive Abscissen nähert sie sich, wie es scheint, asymptotisch je einer der Horizontalaxe parallelen Geraden. Was hiervon besonders hervorzuheben ist, ist dies: Der einzige ausgezeichnete Punkt jeder Curve ist ihr Inflexionspunkt; keinem anderen Punkte, auch nicht dem Schnittpunkte der Curve mit der Ordinatenaxe, d. h. dem Punkte mit der Abscisse Null, kommt eine besondere Bedeutung zu. Dasselbe gilt von den entsprechenden Werthen des Magnetimus m. Wenn daher oben (4) derjenige Werth von m, welcher der Kraft i entspricht, falls die Kraft Null vorherging, als der Normalwerth des der Kraft i entsprechenden Magnetismus bezeichnet wurde, so ist diese Bezeichnung jetzt fallen zu lassen. Wenn überhaupt einer, so ist vielmehr derjenige Werth von m als sein Normalwerth m_i zu bezeichnen, welcher der Kraft i entspricht, falls die nachwirkende Kraft ebenfalls die Kraft i ist. Eine solche ist aber nach den obigen Regeln nur dann

Digitized by Google

für die Nachwirkung massgebend, wenn keine andere Kraft vorherging. Daraus ergibt sich, dass m_i derjenige Magnetismus ist, welcher unter Wirkung der Kraft i beobachtet werden würde, wenn diese Kraft von jeher auf den Körper gewirkt hätte. Natürlich ist dies ein idealer Fall; man kann aber trotzdem den Werth dieser Grösse auf indirectem Wege mit beliebiger Genauigkeit bestimmen. Es ist dies ein Weg, genau entgegengesetzt demjenigen, welcher oben (11) zur Ableitung der Abhängigkeit zwischen J und m angegeben wurde. Es sei ein Körper mit dem der Kraft J entsprechenden Magnetismus M gegeben, und es werde verlangt, für ihn den der Kraft i entsprechenden Normalmagnetismus m_i zu bestimmen. Man lässt dann zunächst eine Kraft J' wirken, welche auf der anderen Seite von i liegt als J, dem i aber um einen Betrag ε näher. Dann lässt man die Kraft wirken, welche auf derselben Seite von i liegt wie J, dem i aber um 2ε näher, u. s. w., d. h. man lässt, wenn beispielsweise $J > i$ ist, die Reihe der Kräfte:

$$2i - J + \varepsilon,\ J - 2\varepsilon,\ 2i - J + 3\varepsilon,\ J - 4\varepsilon \ldots$$

wirken; je kleiner hierin ε gewählt wird, desto genauer stellt der Endwerth, dem man erhält, wenn man bis zu den Kräften:

$$2i - J + \varkappa\varepsilon = J - \varkappa\varepsilon$$

vorgeht, den Normalmagnetismus m_i dar.

13. Die Curven bestehen, wie sich ferner zeigt, aus zwei zur Deckung zu bringenden, im Inflexionspunkte zusammenstossenden Theilen; für Kräfte J, welche auf beiden Seiten von i in gleichem Abstande von diesem liegen, ist also die Nachwirkung die gleiche und entgegengesetzte. Ich glaube dies ganz ausdrücklich hervorheben zu sollen, weil bisher von vielen Seiten angenommen wurde, dass Nachwirkung nur von grösseren auf kleinere Kräfte stattfinde. Auch Fromme[1], welcher die Allgemeingültigkeit dieser Annahme bestreitet, gibt sie doch noch für denjenigen Fall zu, welcher oben als der stationäre Zustand betrachtet wurde. Es handelt sich bei Fromme zwar um eine scheinbar ganz andere Er-

1) Fromme, l. c. p. 83.

Digitized by Google

scheinung, als die hier in Rede stehende ist. In der That kommt sie aber auf diese zurück. Fromme lässt nach einmaligem Wirken einer Kraft J (oder auch nach mehrmaligem Wirken derselben) eine andere Kraft i, und zwar mit wiederholten Impulsen wirken; das ist nicht anders ausführbar, als durch jedesmaliges Einschalten einer anderen Kraft, und zwar offenbar, obgleich es nicht positiv ausgesprochen ist, der Kraft Null; auch die gleichzeitig ausgeführte Bestimmung des permanenten Magnetismus machte diese jedesmalige Unterbrechung des Stromes erforderlich. Das Resultat dieser Versuche, dass bei den ersten Impulsen der Magnetismus sich ändert, und erst bei den späteren constant wird, erklärt sich nach dem Obigen einfach daraus, dass durch jeden der ersten Impulse die Reihe der vorhergehenden Kräfte eine andere wird; zuerst ist sie J, Null; beim zweiten Impulse ist sie J, Null, i, Null, u. s. w. Die Nachwirkung (im hier gebrauchten Sinne des Wortes) ändert sich also und wird erst constant, wenn die Kräfte Null und i häufig mit einander abgewechselt haben.

Die Ursache, welche die Ansicht von der Unfähigkeit kleinerer Kräfte, auf grössere nachzuwirken, veranlasst hat, ist hiernach in dem Umstande zu suchen, dass die Kraft Null beliebig eingeschaltet wurde, ohne Berücksichtigung der Frage, ob diese Einschaltung nicht etwa von Einfluss sei. Dass ein solcher Einfluss vorhanden ist, und dass er in der Verdeckung der Nachwirkung kleinerer Kräfte auf grössere besteht, ergeben meine oben (4) angegebenen Versuche. Nach den in den Curven dargestellten Resultaten aber ist es ersichtlich, dass ein Unterschied in der Nachwirkung grösserer und kleinerer Kräfte gar nicht stattfinden kann, einfach deshalb nicht, weil es in Bezug auf einen gegebenen magnetischen Zustand m was die Nachwirkung betrifft, gar kein grösser und kleiner, sondern nur ein einerseits und ein andererseits gibt, und dass der einzige Unterschied dieser beiden Seiten, dass nämlich auf der einen Seite der Werth Null liegt, für die Nachwirkung nicht in Betracht kommt.

14. Freilich gibt es eine unter den Curven, für welche der Nullpunkt, d. h. der Schnittpunkt mit der Ordinatenaxe

Digitized by Google

eine besondere Bedeutung hat; nämlich diejenige Curve, für welche $i=0$ ist, für welche also der Inflexionspunkt in den Nullpunkt fällt. Diese Curve gibt an, welchen Magnetismus ein Stab besitzt, auf welchen augenblicklich keine Kraft wirkt, auf den aber vorher, und zwar ausschliesslich, die Kraft J gewirkt hat. Die Curve stellt also die Nachwirkung auf den Magnetismus Null dar, sie ist nichts anderes als die Curve des permanenten Magnetismus, dargestellt als Function der Kraft, welche ihn erzeugt hat. Der permanente Magnetismus stellt sich hier mit völliger Klarheit als ein Specialfall magnetischer Nachwirkung heraus, und seine Gesetze sind dieselben wie die Gesetze der Nachwirkung überhaupt. So lautet z. B. sein Grundgesetz, entsprechend dem allgemeinen in seiner zweiten Form (7): Für den nach dem Wirken einer Reihe von Kräften zurückbleibenden[1]) Magnetismus ist die erste derjenigen Kräfte massgebend, auf welche nur noch, dem absoluten Werthe nach, kleinere und mit demselben Vorzeichen behaftete Kräfte folgen. Wie das allgemeine Grundgesetz, so gilt auch dies specielle nur näherungsweise; und wie die Abweichungen dort besonders beträchtlich werden, wenn die nachwirkenden Kräfte der beeinflussten nahe kommen, so werden sie es hier, wenn die Kräfte klein sind. Folgt z. B. auf eine grosse positive eine kleine negative Kraft, so ist nicht, wie es nach dem Grundgesetze sein müsste, letztere ausschliesslich, sondern die erstere ist auch von Einfluss, und zuweilen von sehr erheblichem oder gar überwiegendem, je nach den Grössenverhältnissen der beiden Kräfte. Ich beabsichtige, in einer folgenden Abhandlung den permanenten Magnetismus, als eine Art magnetischer Nachwirkung, eingehender zu betrachten und zu untersuchen, welche Bedeutung die zahlreichen über ihn vorliegenden Erfahrungsthatsachen bei dieser Auffassungsweise gewinnen; ich unterlasse es daher, hier darauf einzugehen.

1) Der Uebereinstimmung mit G. Wiedemann's Bezeichnung wegen wird hierfür der Ausdruck „permanent“ (statt remanent) benutzt werden.

Digitized by Google

15. Wenn man die Inflexionspunkte sämmtlicher Curven mit einander verbindet, so erhält man eine Curve, welche die Abhängigkeit des Normalmagnetismus m_i von der wirkenden Kraft darstellt. Man hat bisher immer nur die Abhängigkeit des Magnetismus schlechthin von der wirkenden Kraft untersucht, die Nachwirkung also vernachlässigt. Man fand dabei anfangs[1]), dass der Magnetismus zunächst proportional mit der Kraft, später aber langsamer als diese wachse und schliesslich einem Maximum (Sättigungspunkt) sich nähere. Vervollständigt man die diese Abhängigkeit darstellende Curve durch ihren gleichgestalteten negativen Theil, so erhält man, wie man leicht einsieht, eine Curve, welche sich von einer Nachwirkungscurve nur dadurch unterscheidet, dass die Ordinaten, absolut genommen, grössere sind. Die Nachwirkung hängt also in genau derselben Weise von der nachwirkenden Kraft, wie die Wirkung von der wirkenden Kraft ab; nur sind die wirkenden Kräfte und ihre Wirkungen dort vom Nullpunkt, die nachwirkenden Kräfte aber hier von der wirkenden Kraft und dementsprechend die Nachwirkungen von dem beeinflussten Magnetismus aus nach beiden Seiten zu rechnen. Die Nachwirkung hängt also in derselben Weise von der Differenz der wirkenden und der nachwirkenden Kraft ab, wie die Wirkung von der wirkenden Kraft. In Bezug auf die Curve der magnetischen Wirkung haben bekanntlich die neueren Versuche[2]) ergeben, dass der Magnetismus für mittlere Kräfte schneller und erst für grosse langsamer steigt als diese. Die vollständige Curve erhält dadurch ausser dem in die Ordinatenaxe fallenden Inflexionspunkte deren noch zwei, nämlich je einen auf der positiven und negativen Seite. Es ist möglich, dass auch die Nachwirkungscurven bei empfindlicheren Versuchsmethoden diese Gestalt erhalten; indessen gelang es mir nicht, hierüber Sicherheit zu erlangen.

16. Bei Berücksichtigung der Nachwirkung muss man, um ein reines Bild der Beziehung zwischen Magnetismus und

1) G. Wiedemann, Galv. (2) 2. p. 329 ff.

2) G. Wiedemann, Galv. (2) 2. p. 343—355.

Digitized by Google

wirkender Kraft zu gewinnen, für jede Kraft den Normalmagnetismus bestimmen. In jedem anderen Falle, z. B. wenn man die Kräfte einfach der Grösse nach oder in umgekehrter Reihenfolge wirken lässt, erhält man eine durch Nachwirkung getrübte Beziehung, und folglich, da die Nachwirkung jedesmal eine andere ist, auch jedesmal eine andere Curve. Indess ist nach den oben entwickelten Regeln der Nachwirkung einleuchtend, dass bei regelmässiger Aufeinanderfolge der Kräfte, also entweder in steigender oder in fallender Reihe, für die Gestalt der Curve nur ihr Anfangspunkt wesentlich massgebend, der Einfluss der anderen Kräfte aber ein sehr unbedeutender ist. Es ist also in erster Annäherung gleichgiltig, ob z. B. die Kräfte 0, 5, 10, 15, 20 oder die Kräfte 0, 1, 2, 3, ... 20 ausgeübt werden: Die Curve erhält in beiden Fällen nahezu dieselbe Gestalt. Um über den Unterschied der beiden beispielsweise angeführten Fälle Klarheit zu erlangen, hat man zu erwägen, dass streng genommen in beiden Fällen nicht nur die Kräfte 0, 1...20, sondern alle zwischen 0 und 20 gelegenen Kräfte ausgeübt werden; denn man kann eine Stromstärke nur allmählich, wenn auch mit grosser Geschwindigkeit in eine andere überführen; die beiden Fälle unterscheiden sich also nur durch die Zeitdauer der Wirkung der Kräfte. Dies hat mich veranlasst, zu untersuchen, ob überhaupt die Zeitdauer einer Kraft auf ihre Nachwirkung von Einfluss sei. Das Resultat war, in Uebereinstimmung mit dem Resultate Fromme's bei seinen Impulsversuchen[1]), negativer Art. Ausgeschlossen sind dabei nur Zeitdauern von solcher Länge, dass die Nachwirkung erster Art, d. h. die allmähliche Veränderung des Magnetismus während der Wirkung einer constanten Kraft, in hervorragender Weise sich bemerklich macht (vgl. unten 20).

17. Jedenfalls folgt aus dem Angeführten, dass, wie bei (scheinbar) discontinuirlicher Aufeinanderfolge von Kräften die Zwischenkräfte, so auch bei continuirlicher Aenderung der Kraft die Geschwindigkeit ohne Einfluss auf die Nachwirkung ist, wenigstens muss dieser Einfluss klein

1) Fromme, l. c. p. 91.

Digitized by Google

sein gegen die Grösse der Nachwirkung selbst. Für einen speciellen Fall wird dieser Schluss durch die Versuche Warburg's[1]) bestätigt; für den allgemeinen Fall, dass eine beliebige Kraft J einer beliebigen anderen vorhergehe, habe ich die Bestätigung durch eigne Versuche erhalten.

Ein feiner Neusilber- oder Messingdraht wurde um einen Glasstab spiralig gewunden, dieser Glasstab central in eine weitere Glasröhre gestellt und durch Quetschhähne Vorsorge dafür getroffen, dass in den Hohlcylinder zwischen Röhre und Stab Quecksilber mit beliebiger Geschwindigkeit einfliessen und aus ihm mit beliebiger Geschwindigkeit ausfliessen konnte. Diese Geschwindigkeit wurde in jedem Falle nicht gleichmässig, sondern in der Weise variabel hergestellt, dass die Aenderung der Stärke eines durch die Spirale geschickten Stromes möglichst gleichmässig wurde. Der Magnet des Magnetometers kam meist nicht ganz zur Ruhe; es wurden daher jedesmal einige Umkehrpunkte der übrigens kleinen Schwingungen bestimmt. Die Stromstärke konnte auf diese Weise bis auf das Zehnfache ihres kleinsten Werthes gesteigert werden. Die Geschwindigkeit ihrer Aenderung andererseits variirte zwischen wenigen Secunden und Stunden. Trotzdem konnte, weder für $J > i$ noch für $J < i$ ein Einfluss der Geschwindigkeit auf die Nachwirkung mit Sicherheit ermittelt werden. Die Versuche sind allerdings schwierig; namentlich ist es nicht leicht, dafür zu sorgen, dass jedesmal die Kraft J wirklich ausschliesslich für die Nachwirkung massgebend sei; es darf aber jedenfalls geschlossen werden, dass in erster Annäherung die Geschwindigkeit ohne Einfluss sei.

18. Diese Betrachtung führt mich auf den oben (2 und 17) erwähnten Kreisprocess von Warburg. Magnetisirt man einen Stab erst durch eine Reihe steigender, sodann durch dieselbe Reihe fallender Kräfte, so erhält man, graphisch dargestellt, statt einer Curve deren zwei, welche den höchsten Punkt und, bei geeigneter Vorbearbeitung des Stabes, auch den tiefsten Punkt gemeinsam haben. Ist der Ausgangs-

1) Warburg, l. c. p. 7.

Digitized by Google

punkt z. B. der Nullpunkt, so ist zu letzterem nur erforderlich, dass vor Beginn der Versuche eine Kraft, grösser als alle bei diesen selbst auszuübenden gewirkt habe. Dass die beiden Curven nicht zusammenfallen, ist nach dem Obigen klar; sie weichen beide, und zwar nach entgegengesetzten Seiten, von der Curve der Normalmagnetismen ab; die eine, bei steigenden Kräften erhaltene, wurde durch die negative Nachwirkung der Minimalkraft Null herabgedrückt, die andere, bei fallenden Kräften erhaltene durch die positive Nachwirkung der Maximalkraft heraufgeschoben. Ich habe diesen Kreisprocess bei meinem, den meisten obigen Versuchen zu Grunde liegenden Stabe wiederholt und gefunden, dass die beiden Curven in der That erheblich abweichen, dass aber ihre Abweichung nur von der Lage ihrer beiden Endpunkte, nicht aber von irgend einem anderen Umstande beeinflusst wird.

19. Kürzlich ist eine Abhandlung von Fromme[1]) erschienen, welche sich gleichzeitig auf die Versuche des Verfassers selbst, von denen oben (13) die Rede war, und auf den Kreisprocess von Warburg bezieht. Hiernach ist derselbe, in Uebereinstimmung mit meiner Auffassung, als eine Nachwirkungserscheinung zu betrachten. Aber wie ich meine, nicht als eine Erscheinung von Nachwirkung im Sinne der Fromme'schen Impulsversuche, sondern in dem hier behandelten Sinne. Fromme gibt dies auch zu, indem er seine Definition der Nachwirkung ändert, und zwar, wie die folgende Darstellung zeigt, fundamental ändert. Der Versuch sei folgender: Ein Stab sei der Kraft $J = 467$ ausgesetzt, welche continuirlich bis $i = 369$ abnehme; nunmehr sei m (dem i entsprechend) $= m_0 = 418$. Nun wurde $i = 0$ und wieder $= 369$ gemacht; es fand sich $m = m_1 = 307$; wiederum i auf 0 und zurück auf 369 gebracht, ergab $m = m_2 = 300$ u. s. w. Schliesslich wurde m constant, und es darf angenommen werden, dass dieser constante Werth nicht weit unter 300 lag; er sei etwa $m_n = 290$. In seiner ersten Abhandlung nannte Fromme die Differenz $m_1 - m_n = 307 - 290 = 17$ die Nachwirkung der Kraft i; in dieser zweiten

1) Fromme, Gött. Nachr. p. 119. 1881.

Digitized by Google

Abhandlung führt er dagegen die Differenz $m_0 - m_n = 418 - 290 = 128$ als Nachwirkung der Kraft J ein, also eine fast zehnmal so grosse Zahl. Nunmehr ist seine Difinition mit der meinigen zum Theil in Uebereinstimmung; ich sage zum Theil; die Differenz, welche in beiden Fällen der Definition zu Grunde gelegt wird, ist nunmehr dieselbe; aber während Fromme diese Differenz als Nachwirkung der Kraft J bezeichnet, ist sie für mich, wie leicht ersichtlich, die Summe der absoluten Werthe der Nachwirkungen der Kräfte J und 0, denn es ist $m_0 = 418$ der der Kraft i entsprechende Normalmagnetismus, vermehrt um die Nachwirkung der Kraft i, entsprechend ist m_n der Normalmagnetismus, vermindert durch die negative Nachwirkung der Kraft Null; die Zwischenwerthe m_1, m_2 u. s. w. entstehen dadurch, dass hier zwar die Kraft Null, weil sie weiter von i absteht als J, für die Nachwirkung in ganz überwiegender Weise massgebend, dass aber doch die Kraft J noch nicht ganz ohne Einfluss auf die Nachwirkung ist. Man wird nicht erheblich fehl gehen, wenn man annimmt, dass für diesen Stab der der Kraft $i = 369$ entsprechende Normalmagnetismus etwa $m_i = 390$ ist[1]); die Nachwirkung der Kraft J wird dadurch $N_i(J) = 418 - 390 = 28$, also viel kleiner, als das, was Fromme jetzt als Nachwirkung bezeichnet; die Nachwirkung der Kraft Null andererseits wird $N_i(0) = 290 - 390 = -100$.

20. Wenn angegeben wurde, dass die Geschwindigkeit in erster Annäherung ohne Einfluss auf die Nachwirkung sei, so gilt das in dem Falle nicht, wo die Aenderung des Magnetismus so schnell erfolgt, dass man sie als eine plötzliche bezeichnen kann. Schon seit längerer Zeit ist bekannt, dass plötzliches Unterbrechen des magnetisirenden Stromes den permanenten Magnetismus kleiner ausfallen lässt, als allmähliches Unterbrechen. Genauer untersucht hat Fromme[2]) diese Erscheinung, und zwar in der Weise, dass er den Stab entweder in der Spirale magnetisirte, resp.

1) Die in einer späteren Abhandlung zu machenden quantitativen Angaben über die Gesetze der Nachwirkung rechtfertigen diese Zahl.

2) Fromme, Wied. Ann. 5. p. 345. 1878. Gött. Nachr. p. 127. 1881.

Digitized by Google

entmagnetisirte (plötzliche Zustandsänderung) oder aber in die geschlossene Spirale behutsam hineinsteckte, resp. aus ihr herauszog. Statt des zweiten Verfahrens habe ich, um den Stab an seinem Orte belassen zu können, das erste mit der Modification angewendet, dass ich Widerstände allmählich aus-, resp. einschaltete. Nach Fromme's eigener Angabe erhält man so fast die Resultate des zweiten Verfahrens. Ein specieller Fall des Fromme'schen Phänomens ist der, wo schon die allmähliche Stromöffnung einen sehr kleinen permanenten Magnetismus liefert; in diesem Falle kann der plötzliche Stromschluss sogar einen permanenten Magnetismus von entgegengesetztem Vorzeichen liefern.[1]) Aber die Fromme'sche Erscheinung ist selbst nur ein specieller Fall einer anderen allgemeineren, welche ich nach meinen bezüglichen Beobachtungen in den folgenden Satz zusammenfassen kann: Bei plötzlicher Aenderung der magnetisirenden Kraft fällt der der zweiten Kraft entsprechende ganze Magnetismus grösser oder kleiner aus, als bei allmählicher Aenderung, je nachdem die zweite Kraft grösser oder kleiner ist als die erste. Dieser Satz enthält in sich auch die andere, von Fromme beobachtete Thatsache, dass das ganze von einer Kraft erregte Moment sich gerade umgekehrt verhält, wie das permanente; es ist nämlich hier wiederum stillschweigend vorausgesetzt, dass der Kraft die Kraft Null vorhergehe. Auch habe ich, in Uebereinstimmung mit Fromme, beobachtet, dass der Einfluss der Plötzlichkeit des Stromschlusses, resp. der Stromöffnung viel beträchtlicher ist bei dem permanenten, als bei dem ganzen Magnetismus, und dann allgemein gefunden, dass er bei plötzlich steigender Kraft geringer ist als bei plötzlich abnehmender; indess möchte ich hierauf aus gewissen Gründen kein grosses Gewicht legen.

Was die Ursache der in Rede stehenden Erscheinung betrifft, welche ich mit Fromme für eine specifisch magnetische zu halten geneigt bin, so beschränke ich mich hier darauf, zu zeigen, wie dieselbe auf Grund von gleichzeitig stattfindenden Nachwirkungsvorgängen erster Art (2) als ein

1) v. Waltenhofen, Wien. Ber. (2) **48.** p. 564. 1863. Righi, Compt. Rend. **90.** p. 688. 1880. Nuovo Cim. (3) **8.** p. 102. 1881.

Digitized by Google

Fall von Nachwirkung der zweiten, hier betrachteten Art sich darstellt. Wenn man nämlich die magnetisirende Kraft plötzlich erhöht, so erhält man ein magnetisches Moment, welches mit der Zeit abnimmt, und zwar erst rasch, dann langsamer, und sich schliesslich einem constanten Werthe nähert, welcher immer noch grösser ist, als der bei allmählicher Herstellung derselben Kraft aus derselben anderen sich ergebende von vornherein nahezu constante Werth. Ebenso ergibt plötzliche Verminderung der Kraft einen Magnetismus, welcher allmählich steigt, ohne doch den bei allmählichem Uebergange sich ergebenden Werth zu erreichen. Nimmt man vor der Hand den ersten Theil dieser Erscheinung, welcher sich auf den ersten vorübergehenden Werth des Magnetismus bezieht, als gegeben an, so folgt der zweite Theil, wonach die definitiven Magnetismen bei plötzlicher und bei allmählicher Kraftänderung verschieden ausfallen, unmittelbar. Denn, seien M und m die beiden definitiven Magnetismen (der vorhergehende und der nachfolgende) bei allmählicher Kraftänderung, M und m_p dieselben bei plötzlicher, und sei $M > m$, so ist zu beweisen, dass $m_p < m$ ist; es entsteht aber m_p im zweiten Falle nicht direct aus M, sondern zwischen beiden findet der Werth $m_p - \varepsilon$ statt, wo ε eine positive Grösse ist. Dieser Zustand liegt aber auf der entgegengesetzten Seite von m_p wie M, ist also nicht ohne Einfluss auf den Werth von m_p, wenn auch, in Anbetracht der Kleinheit von ε gegen $M - m_p$, nach dem Grundgesetze M in erster Reihe massgebend für die Nachwirkung ist. Hiernach muss m_p kleiner sein als m, welcher Werth direct aus M entsteht oder doch nur durch Vermittelung von der Grösse nach dazwischen liegenden Magnetismen, welche nach dem Grundgesetze ohne Einfluss auf die Nachwirkung sind. Aehnlich ist der Beweis zu führen, dass, wenn $M < m$, $m_p < m$ ist. Man kann hiernach den Satz aufstellen: Wenn eine Kraft J, welcher der Magnetismus M entspricht, in die Kraft i, welcher der Magnetismus m entspricht übergeht, so ist die Geschwindigkeit nur in dem Falle von Einfluss auf den definitiven Werth von m, wenn sie so gross ist, dass m diesen definitiven Werth nicht sofort,

Digitized by Google

sondern erst durch Abnahme oder Zunahme von dem Werthe $m \pm \varepsilon$, je nachdem $m > M$ oder $m < M$ ist, annimmt. Oder: Die Geschwindigkeit der Kraftänderung ist auf die Nachwirkung zweiter Art nur dann von Einfluss, wenn sie so gross ist, dass sie eine Nachwirkung erster Art veranlasst. Auf diesen Zusammenhang beider Arten von Nachwirkung näher einzugehen, wird bei Betrachtung derjenigen erster Art der Ort sein.

21. Von welcher Bedeutung die magnetische Nachwirkung auch für solche magnetische Erscheinungen ist, welche anscheinend mit ihr in gar keinem Zusammenhange stehen, und bei welchen daher auf sie bisher keine Rücksicht genommen worden ist, zeigt das die Beziehung zwischen Kraft und Magnetismus betreffende Folgende. Nach Wiedemann und anderen nimmt bei Magnetisirung durch aufsteigende Kräfte i der temporäre Magnetismus t nicht, wie Weber's Theorie annimmt, anfangs proportional mit i, sondern er nimmt zuerst schneller als i, und dann erst langsamer als i zu. Der Quotient $t:i$ nimmt also erst zu, dann ab. Es ist, soviel mir bekannt, bisher nicht gefragt worden, ob dieselbe Erscheinung auch bei Anwendung fallender Kräfte sich zeige; auch Warburg, aus dessen Zahlen diese Frage, für die von ihm benutzten Stäbe, sich hätte entscheiden lassen, ist auf sie nicht eingegangen. Ich habe daher auf sie meine Aufmerksamkeit gerichtet und gefunden, dass der Quotient $t:i$ bei Anwendung fallender Kräfte desto grösser ist, je kleiner i ist, dass also in diesem Falle ein Inflexionspunkt[1]) nicht existirt. Dass dieses Resultat sich nicht auf mein Material beschränkt, ergiebt ferner der Umstand, dass die Tabellen Warburg's zu demselben interessanten Ergebnisse führen; und speciell die Tabelle II für den Draht Nr. 1 zeigt weiter, dass es nicht nur für solche Fälle gilt, in denen der Nullpunkt der Ausgangspunkt, beziehlich der Endpunkt ist, sondern dass jeder

1) Der hierfür vielfach gebrauchte Ausdruck „Wendepunkt" hat mathematisch eine ganz andere Bedeutung und gibt daher vielfach zu Missverständnissen Anlass.

Digitized by Google

beliebige Punkt diese Rolle übernehmen kann; nur ist dann natürlich Kraft wie Magnetismus von ihm aus zu rechnen. Uebrigens ist es zur einfachen Constatirung der in Rede stehenden Thatsache nicht nöthig, die Tabellen Warburg's zu berechnen; seine graphischen Darstellungen zeigen schon deutlich, dass nur der steigende, nicht aber der fallende Zweig der Curven einen Inflexionspunkt besitzt. Ich habe, um eine weitere Bestätigung zu erlangen, schliesslich noch für den von mir benutzten Hohlstab mit der möglichsten Genauigkeit die Curve der Normalmagnetismen für verschiedene Kräfte bestimmt, indem ich mich des oben (12) angegebenen Verfahrens bediente. Ich fand, dass der Quotient $m:i$ (welcher mit dem Quotienten $t:i$ identisch war) für alle Werthe von i, abgesehen von kleinen, unregelmässigen Schwankungen, denselben Werth hatte, und dass, wenn ich nun noch grössere i anwendete, der Quotient $t:i$ sofort, wenn auch sehr langsam, abnahm.

Nach Feststellung dieser Thatsache liegt es nahe, in der Nachwirkung der Kraft Null (oder irgend einer anderen Anfangskraft) auf die steigenden magnetischen Zustände die Ursache des anfangs immer schnelleren Steigens derselben zu suchen. In der That muss diese Nachwirkung die Magnetismen herabdrücken, und zwar anfangs stärker als später, einmal weil der Einfluss der Kraft Null kleiner und kleiner wird und zweitens, weil die für kleine Kräfte einflusslosen Zwischenkräfte für grössere Kräfte einen wenn auch kleinen, erhöhenden Einfluss erlangen. Da, wo die Nachwirkung von dem Einflusse der beginnenden magnetischen Sättigung anfängt übertroffen zu werden, liegt der Inflexionspunkt der Curve. Umgekehrt verhält es sich bei fallenden Kräften; hier wirken die Entfernungen von dem Sättigungszustande und die Nachwirkung der grösseren Kräfte auf die kleineren in gleichem Sinne; beide bewirken, dass die Magnetismen schneller und schneller fallen; es kann daher ein Inflexionspunkt nicht entstehen.

22. Es wurde oben (15) darauf hingewiesen, dass die Curven der Wirkung und der Nachwirkung magnetischer Kräfte die nämliche Gestalt besitzen. Wenn diese Uebereinstimmung

Digitized by Google

in qualitativer Hinsicht eine vollständige sein soll, so müssen auch die Nachwirkungscurven von dem Inflexionspunkte aus zunächst zunehmend steigen, resp. fallen und erst dann, nachdem auf jeder Seite ein weiterer Inflexionspunkt erreicht ist, in abnehmendem Maasse. Ich wies oben bereits auf meine Versuche, dies zu entscheiden, hin. In der That habe ich bei Erhöhung der Genauigkeit der Versuche eine solche Gestalt immer dann erhalten, wenn es nicht vollständig gelungen war, die Nachwirkung der Kraft J von jeder anderen Nachwirkung befreit zu erhalten. Gelang dies aber durch jedesmalige sorgfältige Herstellung der Normalwirkung der nachwirkenden Kräfte, so nahm die Curve die einfachere Gestalt an, die Nachwirkung wuchs proportional und dann langsamer und langsamer, gerade wie die Wirkung selbst, d. h. der Magnetismus sich nach dem Obigen verhält, wenn jedesmal sein Normalwerth hergestellt wird.

23. Es bleibt mir übrig, theils als Belege für die angeführten Erscheinungen, theils um ihrer selbst willen einige quantitative Angaben zu machen. Ich muss um Nachsicht bitten, wenn ich diese Mittheilung noch verschiebe. Es scheint mir wünschenswerth, die mir vorliegenden Messungen theils durch noch exactere zu ersetzen, theils zu vervollständigen, namentlich in Hinsicht des stofflichen Materials. Messungen im Gebiete der magnetischen Nachwirkung sind ausserordentlich zeitraubend; es lässt sich das beispielsweise daraus ersehen, dass jede einzelne Messung, z. B. die eines Magnetismus, in eine grosse Anzahl von Messungen zerfällt, falls es darauf ankommt, nicht den Magnetismus schlechthin, sondern seinen Normalwerth zu erhalten. Auch sind zur exacten Bestimmung der verschiedenen Grössen mehrfache und ausgedehnte, gut verglichene Widerstandsscalen erforderlich. Ich hoffe trotzdem in kurzem einige zuverlässige Messungen angeben und an diese interessante quantitative Betrachtungen zur Vervollständigung obiger qualitativer anknüpfen zu können. Hier will ich nur eins hervorheben: Die magnetische Nachwirkung ist durchaus nicht sehr klein gegen die magnetische Wirkung derselben Kraft; das Einzige,

Digitized by Google

was sich allgemein sagen lässt, ist, dass die Nachwirkung stets kleiner als die Wirkung ist; zwischen dieser Grenze und der Grenze Null kann sie alle Werthe annehmen; ja, wie hervorgehoben, ist es sogar nicht leicht, der Grenze Null nahe zu kommen.

24. Was endlich die Frage nach der inneren Natur der magnetischen Nachwirkung betrifft, so kann derselben erst nach Betrachtung sämmtlicher einschlägiger Erscheinungen, insbesondere der magnetischen Nachwirkung erster Art, näher getreten werden. Der Zweck der vorliegenden Abhandlung ist nur, zu zeigen, welche Vereinfachung die Einführung des vorläufig unbestimmt bleibenden Begriffes der Nachwirkung in die Beschreibung der magnetischen Erscheinungen bringt, und welche diejenige Vereinfachung naturgemäss noch bedeutend übertrifft, welche schon bisher durch Einführung des Begriffs des temporären Magnetismus, als der Differenz aus ganzem und zurückbleibendem, vielfach erreicht worden ist.

Breslau, 26. Juli 1881.

IX. *Die Anwendung der Wage auf Probleme der Gravitation; von Ph. v. Jolly.*

Zweite Abhandlung.

(Aus den Abh. d. k. bayer. Acad. d. Wiss. II. Cl. 14. Bd. II. Abth.; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Die mittlere Dichtigkeit der Erde.

In einer ersten Abhandlung[1]) über die Anwendung der Wage auf Probleme der Gravitation habe ich einerseits die Resultate des Studiums dieses Messinstrumentes, und andererseits eine Anwendung desselben zum Nachweis der Gewichtsabnahme der Körper mit ihrer Entfernung vom Erdmittelpunkte mitgetheilt. Es war mir seither Gelegenheit gegeben,

1) Ch. v. Jolly, Abhand. der k. bayer. Acad. d. Wiss. II. Cl. 13.

Digitized by Google

die Versuche in grösserem Maasstabe zu wiederholen und Abänderungen der Versuche in einer am Schlusse der früheren Abhandlung angedeuteten Weise eintreten zu lassen.

Die Räumlichkeiten, die mir durch die Liberalität der Universitätsverwaltung zur Verfügung gestellt wurden, waren die eines von drei Seiten freistehenden Thurmes. Das Stiegenhaus ist geräumig, die Treppen sind an den Umfassungsmauern in die Höhe geführt und lassen in der Mitte einen freien Raum von 1,5 m Seite und 25 m Höhe. Wage und Ablesefernrohr wurden oben erschütterungsfrei aufgestellt. Von jeder der oberen Schalen führte ein Draht, geschützt durch eine Röhre von Zinkblech, durch das Stiegenhaus herab. An den unteren Enden waren zweite Schalen aufgehängt. Der Abstand der oberen und unteren Schalen ergab sich, mit einem Stahlmessband gemessen, zu 21,005 m. Der Thurm steht auf massivem Boden, er ist nicht unterwölbt. Der Abstand des unteren Wagekastens vom Fussboden des Thurmes ist 1,02 m. Es war also Raum zum Aufbau einer Bleikugel von 1 m Durchmesser unter einer der unteren Wagschalen gegeben.

Ein Körper von der oberen Schale in die untere Schale gebracht, erfährt in all seinen Punkten eine, der Annäherung an den Erdmittelpunkt entsprechende Gewichtszunahme. Seine Gewichtszunahme ist entsprechend seiner Beschleunigungszunahme. Zeigt sich eine Differenz zwischen Rechnung und Beobachtung, so ist die Ursache der Abweichung aufzusuchen.

Wird unter der einen der unteren Schalen eine Bleikugel aufgestellt, so wird ein von der oberen in die untere Schale gebrachter Körper eine weitere Beschleunigungszunahme erfahren, welche durch die Annäherung des Körpers an den Mittelpunkt der Bleikugel bedingt ist. Sein Gewicht wird also grösser werden als dies ohne den Zug der Bleikugel der Fall wäre. Die Differenz der Gewichtszunahmen mit und ohne unterlegte Bleikugel bezeichnet die Grösse des Zuges der Bleikugel, und der Quotient dieses Zuges und des Zuges der Erde allein gibt unter Benutzung des Gravitationsgesetzes das Mittel ab, die Dichtigkeit der Erde

Digitized by Google

mit der Dichtigkeit des Bleies, und, da die Dichtigkeit des Bleies bekannt ist, die mittlere Dichtigkeit der Erde zu bestimmen.

In der Beurtheilung der Versuchsresultate ist in Anschlag zu bringen, dass München auf einer Hochebene gelegen ist und eine Höhe von 515 m über der Meeresoberfläche besitzt.

Im allgemeinen sind folgende Fälle zu unterscheiden:

1. Fall. Der Beobachtungsort liegt auf einer Tiefebene von nur unbedeutender Erhebung über dem Meeresniveau.

Bezeichnet h den senkrechten Abstand der oberen von der unteren Schale, R den Radius der Erde, g die Beschleunigung eines Punktes in der Entfernung R vom Erdmittelpunkt, g' die Beschleunigung in der Entfernung $R + h$, so hat man nach dem Gravitationsgesetz:

$$\frac{g}{g_1} = \frac{(R+h)^2}{R^2} = 1 + \frac{2h}{R},$$

wobei h^2/R^2 als eine im Verhältniss zu h/R sehr kleine Grösse weggelassen ist.

Da die Gewichte gleicher Massen proportional der Beschleunigung ihrer Punkte sind, so hat man, wenn durch Q und Q' die Gewichte eines Körpers in der unteren und oberen Station bezeichnet werden:

$$\frac{Q}{Q'} = 1 + \frac{2h}{R}, \quad \text{also:} \quad Q - Q' = \frac{2h}{R} Q'.$$

2. Fall. Der Beobachtungsort liegt auf einer Hochebene von der Höhe H über dem Meeresniveau.

Die Beschleunigung g' eines Punktes der Hochebene in der Richtung nach dem Erdmittelpunkte setzt sich zusammen aus der Beschleunigung durch die Schwere der Erde in der Entfernung $R + H$, und aus der Resultirenden der aus den materiellen Punkten des Festlandes in gleicher Richtung bewirkten Beschleunigung. Bezeichnet wieder g die Beschleunigung am Meeresniveau, und γ die durch den Zug des Festlandes bewirkte Beschleunigung, so hat man:

$$g' = g \frac{R^2}{(R+H)^2} + \gamma = g\left(1 - \frac{2H}{R}\right) + \gamma.$$

Digitized by Google

Schon Poisson[1]) hat gelegentlich der Feststellung des Einflusses des Festlandes auf die Länge des Secundenpendels den Werth von γ unter Voraussetzung gleichförmiger Erhebung und gleichförmiger Dichtigkeit des Festlandes in Rechnung gezogen. Werden die Ordinaten eines Punktes des Festlandes von dem in der Hochebene gelegenen Punkte aus nach dem Erdmittelpunkte mit x und in der dazu senkrechten Richtung mit y bezeichnet, so ist die Resultirende des Zuges eines Ringes vom Radius y, der Breite dy und der Höhe dx:

$$p\varrho' \frac{2\pi y x\, dx\, dy}{(y^2+x^2)^3},$$

wo p den Zug eines Punktes in der Entfernungseinheit, und ϱ' die mittlere Dichtigkeit des Festlandes bezeichnet. Das Integral dieses Ausdruckes, in den Grenzen $x=0$ bis $x=H$, und $y=0$ bis $y=A$ genommen, gibt:

$$\gamma = p \cdot 2\pi\varrho' (A + H - \sqrt{A^2+H^2}).$$

Ist die Höhe des Festlandes nur klein im Verhältniss zur horizontalen Ausdehnung desselben, so kann H^2 gegen A^2 vernachlässigt werden, und man erhält:

$$\gamma = p\, 2\pi\varrho' H.$$

Die Beschleunigung eines in senkrechtem Abstande h über dem Festlande gelegenen Punktes wird durch Integration in den Grenzen $x = H$ und $x = H + h$ erhalten. In dem Falle, in welchem auch $H + h$ klein ist im Vergleiche zur horizontalen Ausdehnung des Festlandes, erhält man wieder:

$$\gamma = p\, 2\pi\varrho' H.$$

Für nur kleine Abstände von der Oberfläche ist also γ unabhängig von dem Abstande h vom Festlande.

Die Beschleunigung g, welche ein Punkt im Meeresniveau durch den Zug der Punkte der Erde vom Radius R und der mittleren Dichtigkeit ϱ erfährt, ist nach dem Gravitationsgesetz: $g = p\,\frac{4}{3}\pi R\varrho$.

Der Quotient von γ und g ist:

$$\frac{\gamma}{g} = \frac{3}{2}\frac{\varrho'}{\varrho}\frac{H}{R}.$$

1) Poisson, Traité de Mécanique **1.** p. 492.

Digitized by Google

Führt man den hieraus hervorgehenden Werth von γ in die Gleichung von g' ein, so erhält man:

$$g' = g\left(1 - \frac{2H}{R} + \frac{3}{2}\frac{\varrho'}{\varrho}\frac{H}{R}\right).$$

In der senkrechten Höhe h über dem Festlande ist die Beschleunigung:

$$g'' = g\left(1 - \frac{2(H+h)}{R} + \frac{3}{2}\frac{\varrho'}{\varrho}\frac{H}{R}\right),$$

indem der Werth von γ, wenn h nur klein ist, gegen die horizontale Ausdehnung des Festlandes ungeändert bleibt.

Der Quotient von g' und g'' ist:

$$\frac{g'}{g''} = \frac{1 - \frac{H}{R}\left(2 - \frac{3}{2}\frac{\varrho'}{\varrho}\right)}{1 - \frac{H}{R}\left(2 - \frac{3}{2}\frac{\varrho'}{\varrho}\right) - \frac{2h}{R}} = 1 + \frac{2h}{R},$$

wobei alle Glieder mit Potenzen von h/R und von Hh/R^2 als sehr klein gegen h/R weggelassen sind.

Bezeichnet man die Gewichte eines Körpers in der unteren und in der oberen Station durch Q' und Q'', so erhält man:

$$\frac{Q'}{Q''} = 1 + \frac{2h}{R}, \quad \text{also} \quad Q' - Q'' = \frac{2hQ''}{R}.$$

Der Einfluss der Centrifugalkraft ist dabei, wie im Falle I, ausser Betracht gelassen, weil die Beschleunigung durch die Centrifugalkraft an sich ein so kleiner Bruchtheil der Schwere ist, dass die Differenz der Beschleunigungen durch die Centrifugalkräfte in der oberen und unteren Station und die hiermit in Verbindung stehende Gewichtsänderung mit Wagen dermaliger Construction nicht mehr zu erkennen ist.

3. Fall. Der Beobachtungsort liegt auf einem Festlande unregelmässiger Gestalt in der Höhe H über dem Meeresniveau.

Legt man durch den Beobachtungsort eine zum Radius der Erde senkrecht stehende Ebene, so erhält man einen unter und einen über dieser Ebene liegenden Theil des Festlandes und der Objecte, Häuser etc., die es trägt. Statt der irgendwie vertheilt liegenden Punkte des über und unter der Ebene

Digitized by Google

gelegenen Festlandes kann eine Masse von der mittleren Dichtigkeit ϱ' und der Höhe H über dem Meere substituirt gedacht werden, welche eine den zerstreut liegenden Punkten gleich wirkende Beschleunigungscomponente besitzt, und ebenso können die über der Ebene zerstreut liegenden und aufwärts ziehenden Punkte durch eine Masse von der mittleren Dichtigkeit ϱ'' eretzt gedacht werden.

Um noch genauer an die bei den Versuchen vorliegenden Bedingungen anzuschliessen, soll ϱ'' die mittlere Dichtigkeit der Schicht vom Orte der Beobachtung aus bis zur Höhe h bezeichnen, während durch g die Beschleunigung am Meeresniveau, durch g' die eines Punktes des Festlandes in der Höhe H und durch g'' die in der Höhe h über dem Festlandspunkte ausgedrückt wird.

Die Beschleunigung g' unterscheidet sich von der im Falle 2 bestimmten dadurch, dass sie um den Betrag der Componente des Zugs der in der Höhenschicht h gelegenen Punkte, und ferner um den Betrag der etwa über h gelegenen Punkte vermindert wird. Ihr Ausdruck hat die Form:

$$g' = g\left(1 - \frac{2H}{R} + \frac{3}{2}\frac{\varrho'}{\varrho}\frac{H}{R}\right) - \gamma' - \gamma'',$$

wo γ und γ' die Beschleunigungen bezeichnen, welche die in der Schicht von der Höhe h, und die höher als h gelegenen Punkte erzeugen.

Die Beschleunigung eines in der Höhe h über dem Ausgangspunkte gelegenen Punktes ist ausgedrückt durch:

$$g'' = g\left(1 - \frac{2(H+h)}{R} + \frac{3}{2}\frac{\varrho'}{\varrho}\frac{H}{R}\right) + \gamma' - \gamma'',$$

indem die aus den Punkten der Schicht von der Höhe h hervorgehende Componente gleiche Richtung mit dem Zuge der Schwere der Erde besitzt.

Aus der Verbindung der Gleichungen für g' und g'' leitet sich ab:

$$\frac{g'-g''}{g''} = \frac{2h}{R} - \frac{2\gamma'}{g}, \quad \text{oder, da } \gamma' = g\frac{3}{2}\frac{\varrho''}{\gamma}\frac{h}{R} \text{ ist,}$$

$$\frac{g'-g''}{g''} = \frac{2h}{R}\left(1 - \frac{3}{2}\frac{\varrho''}{\varrho}\right),$$

Digitized by Google

wo wieder die Glieder mit höheren Potenzen von h/R gegen die mit h/R vernachlässigt sind.

Bezeichnen wieder Q' und Q'' die Gewichte gleicher Massen in der unteren und oberen Station, so hat man:

$$Q' - Q'' = Q' \frac{2h}{R}\left(1 - \frac{3}{2}\frac{\varrho''}{\varrho}\right).$$

4. Fall. Der Beobachtungsort ist auf einer Hochebene in der Höhe H über dem Meeresniveau gelegen. Unter einer der unteren Schale ist eine Bleikugel vom Radius r aus Bleibarren aufgebaut. Auf der Schale befindet sich ein mit Quecksilber gefüllter Glaskolben. Der Glaskolben hat Kugelgestalt, und der Abstand des Mittelpunktes dieser Kugel vom Mittelpunkte der Bleikugel ist a.

Nach dem Gravitationsgesetz ist die von der Bleikugel in der Entfernung a erzeugte Beschleunigung:

$$\mu = p \cdot \frac{4}{3}\pi r \delta \cdot \frac{r^2}{a^2},$$

wo p die von einem Punkte in der Entfernungseinheit erzeugte Beschleunigung und δ die Dichtigkeit des Bleies bezeichnet.

Die Beschleunigung eines in der senkrechten Höhe $a+r$ über der Hochebene gelegenen Punktes durch den Zug der Erde ist unter Berücksichtigung des Zuges der Hochebene im Falle 2 gefunden zu:

$$g'' = g\left(1 - 2\frac{(H+a+r)}{R} + \frac{3}{2}\frac{\varrho'}{\varrho}\cdot\frac{H}{R}\right).$$

Die Beschleunigung g am Meeresniveau lässt sich nach dem Gravitationsgesetz ausdrücken durch:

$$g = p \cdot \tfrac{4}{3}\pi R \varrho.$$

Man erhält durch Einführung dieses Werthes in der Gleichung für g'' für den Quotienten μ und g'':

$$\frac{\mu}{g''} = \frac{r\delta}{R\varrho}\cdot\frac{r^2}{a^2},$$

wo wieder alle Glieder weggelassen sind, in welchen im Nenner R mit einer höheren Potenz als der ersten auftritt.

Bezeichnet m die Masse des Quecksilbers, so ist $m\mu$ das Gewicht, welches unter alleinigem Zuge der Bleikugel, und

Digitized by Google

mg'' das Gewicht, welches unter alleinigem Zuge der Erde die Quecksilberkugel besitzt. Werden mit q und Q diese Gewichte bezeichnet, so erhält man:

$$\frac{q}{Q} = \frac{r\delta}{R\varrho} \cdot \frac{r^2}{a^2} \quad \text{und hieraus} \quad \delta = \frac{rd}{R} \cdot \frac{r^2}{a^2} \cdot \frac{Q}{q}.$$

Die Wage.

Die Leistungsfähigkeit der Wage ist bedingt durch Empfindlichkeit und Richtigkeit derselben. Nach beiden Richtungen ist demnach die Wage zu prüfen.

Die Wage, die ich benutzte, ist für eine Maximalbelastung von 5 kg construirt. Die Länge des Balkens ist 60 cm, sein Gewicht ist 724 g. In der Mitte und senkrecht zur Länge des Balkens ist ein kleiner Spiegel mit dem Balken verbunden. Dem Spiegel gegenüber ist in einer Entfernung von 3,5 m eine in Millimeter getheilte Scala aufgestellt, und die Ablesung erfolgt mit dem Ablesefernrohr.

Die Durchbiegung des Balkens, welche unter einer Belastung von 5 kg eintritt, hat zum Erfolg, dass die Endschneiden und Mittelschneide nicht mehr in gleicher Ebene liegen; die Empfindlichkeit der Wage wird hierdurch beträchtlich vermindert. Die Durchbiegung wurde zunächst durch directe Messung ermittelt. Die eine der Endschneiden lag an einer unveränderlich befestigten Achatplatte, die andere wurde mit 5 kg belastet. Die Durchbiegung, gemessen unter Anwendung eines Fühlhebels, ergab sich zu 0,52 mm, betrug also auf jeder Seite 0,26 mm. Metallplättchen gleicher Dicke wurden zur Erhöhung der Schneiden den Endprismen unterlegt. Die Empfindlichkeit der Wage zeigte sich bei der mit 5 kg belasteten Wage nahezu übereinstimmend mit der der nicht belasteten Wage. Ein Zulagegewicht von 10,068 mg bewirkte bei der Maximalbelastung von 5 kg einen Ausschlag von 26,54 mm.

Zu Gewichtsstücken wurden mit Quecksilber gefüllte Glaskolben benutzt. Die Luftgewichte wurden unter Anwendung des von Regnault für Gaswägungen angegebenen Verfahrens eliminirt, d. h. es wurden zunächst vier Glaskolben von gleichem Volumen und gleichem Gewicht herge-

Digitized by Google

stellt. Zwei der Kolben wurden mit Quecksilber gleichen Gewichtes gefüllt, und hierauf wurden alle vier Kolben an der Glasbläserlampe zugeschmolzen. Die vier Kolben in den vier Wagschalen verdrängen also rechts und links stets gleiche Luftgewichte, welches auch immer die Aenderung des Barometerstandes etc. sein mag.

Die Thüren des oberen und der unteren Wagekasten sind in der Art construirt, dass die Fugen durch Gummibänder geschlossen werden konnten, ähnlich wie Deckel und Büchse durch Anlegung breiter Gummibänder verbunden werden.

Das Versuchsverfahren ist höchst einfach. In einem ersten Falle sind die beiden gefüllten Kolben in den oberen Schalen, die leeren in den unteren, während in einem zweiten Falle einer der Kolben der oberen Station mit dem leeren Kolben der unteren Station vertauscht wird, also eine Annäherung an den Erdmittelpunkt erfährt, der gleich ist dem senkrechten Abstande der beiden Schalen. Die Gewichtszunahme, die hiermit eintritt, wird durch Zulagegewichte bestimmt. Die Gewichtsstücke, die ich als Zulagegewichte verwendete, sind Platinbleche von 50, 20 und 10 mg. Die Abweichungen des Nominalwerthes dieser Gewichtsstücke von ihrem wirklichen Werthe wurden unter Zugrundelegung eines Normalkilogramms, einer Copie des Berliner Kilogramms, besonders ermittelt. Es ergab sich, in Milligrammen ausgedrückt:

Nominalwerth	50	20	10
Wirklicher Werth	50,025	20,058	10,068

Bei allen exacten Messungen nehmen die Orientirungsversuche die grössere Zeit und Mühe in Anspruch. Es kommt eben darauf an, die unvermeidlichen Fehlerquellen aufzudecken und zuzusehen, auf welche Grenzen dieselben eingeengt werden können. Es war vorauszusehen, dass in den 21 m langen Röhren, die den oberen und unteren Wagekasten verbinden, die Luft nur schwierig in einem für exacte Wägungen genügend ruhigen Zustand sich erhalten lasse. In der That kam, so lange die unteren Wagschalen in gemeinsamen Wagekasten aufgehangen waren, die Wage gar nicht zum Ausschwingen. Erst nachdem für jede der unte-

Digitized by Google

ren Schalen besondere Kasten benutzt, und die Fugen der Wagethüren durch Gummibänder geschlossen waren, konnte die Wage zum Ausschwingen gebracht werden. Aber auch jetzt noch erzeugten kleine Temperaturdifferenzen, wie solche etwa durch Anlegen der Hand an einer der Röhren eintreten, erneuert Schwingungen des Wagebalkens. Die Röhren wurden daher mit schlechten Wärmeleitern umgeben, nämlich in Stroh eingebunden; und die Wagekasten wurden mit Pappkasten überstülpt. Die Schwingungen der Wage verlaufen nun in grosser Regelmässigkeit, und die aus den Schwingungsbogen abgeleiteten Einstellungspunkte zeigten nach wiederholten Arretirungen und Auslösungen keine Differenzen, die 2 mm überschreiten, sich aber oft nur in den Zehnteln der Millimeter bewegen. Doch ist auch hier ein Ausnahmsfall namhaft zu machen. Mit jeder rasch sich vollziehenden Aenderung des Hygrometerstandes, und ebenso mit jeder raschen Temperaturänderung des Beobachtungsraumes treten wieder Unregelmässigkeiten in den Schwingungen ein. Sie kennzeichnen sich dadurch, dass nach wiederholten Arretirungen und Auslösungen die aus den Schwingungsbogen abgeleiteten Einstellungen grössere Abweichungen, zuweilen bis zu 10 mm, zeigen. An solchen Tagen ist überhaupt eine exacte Wägung nicht ausführbar.

Der Einfluss raschen Wechsels im Feuchtigkeitsgehalt und in der Temperatur des Beobachtungsraumes auf die Einstellung der Wage wurde einem eingehenden Studium unterzogen. Die relative Feuchtigkeit des Beobachtungsraumes ist an sich beträchtlich, sie ist im Mittel 74%. Die geringste, innerhalb eines Jahres beobachtete Feuchtigkeit war 57%, die höchste 94%. Oft ist wochenlang der Hygrometerstand nur Schwankungen von wenigen Procenten unterworfen, dann folgen Tage mit schroffen Uebergängen, sodass im Verlaufe von sechs Stunden Differenzen bis zu 14% auftreten können. Man kann bei sehr hohen und bei geringeren Hygrometerständen gleich exacte Wägungen ausführen, nur die eine Bedingung eines anhaltend gleichen Hygrometerstandes muss erfüllt sein. Werden in dem oberen und in dem unteren Wagekasten Schalen mit Chlorcalcium

Digitized by Google

aufgestellt, so sinkt die relative Feuchtigkeit der in der Wage enthaltenen Luft auf beiläufig 40% zurück, während die Luft im äusseren Raume noch 70% zeigt. Die Wage ist eben selbst unter Anwendung des Verschlusses mit Gummibändern nicht luftdicht verschlossen, durch Diffusion treten fortdauernd Dämpfe ein, ein rascher Wechsel des Feuchtigkeitsgehaltes des äusseren Raumes macht sich daher, wenn auch im verminderten Grade im Inneren der Wage geltend, und die Verschiedenheiten in der Einstellung der Wage sind in der relativ trockenen Luft beinahe von gleichem Betrage wie in der nicht ausgetrockneten Luft.

Rasch sich vollziehende Temperaturwechsel sind ebenso von merkbarem Einfluss auf die Einstellung der Wage. Ein sehr einfacher Versuch macht den Einfluss der Temperaturdifferenz der Gewichtsstücke auf den Ausschlag der Wage erkennbar. Die Temperaturerhöhung, welche einem der Gewichtsstücke durch die Handwärme in wenigen Secunden ertheilt wird, ist ausreichend um das Gewichtsstück scheinbar leichter erscheinen zu lassen. Erst wenn wieder Gleichheit der Temperatur der Stücke rechts und links eingetreten ist, spielt die Wage wieder an derselben Stelle ein. Ist die Temperatur der einen der Röhren der Wage auch nur eben nachweisbar höher wie die der anderen Röhre, so ändert sich der Ausschlag der Wage im Sinne einer Gewichtsabnahme der relativ wärmeren Seite. Inwieweit diese Abnahme durch Strömungen der Luft oder durch die an der Oberfläche haftenden, durch die Temperatur bedingten Mengen von Luft und Dampf bewirkt sind, bleibt dabei unerörtert. Vielleicht gibt die bekannte Erscheinung eines gut ausgekochten Barometers eine Vorstellung von der Ursache des eintretenden Wechsels der Gewichte, stets zeigen sich in der Barometerleere die Quecksilberdämpfe an der relativ kälteren Stelle der Glasröhre reichlicher condensirt. Wie dem immer sein mag, je gleichförmiger und unveränderlicher die Temperatur, um so unveränderlicher ist auch die Stelle des Einspielens der Wage.

Die Aufstellung der Wage im Thurm bringt es mit

Digitized by Google

sich, dass die eine der Röhren den Fenstern des Thurmes, die andere der Wand näher gelegen ist. Bei stetigem Sinken der äusseren Temperatur sinkt auch die Temperatur im Thurm, aber rascher in der den Fenstern näher stehenden Röhre. Der Unterschied ist unbedeutend, aber erkennbar am Thermometer, er verschwindet, wenn die äussere Temperatur sich nur unbedeutend und sehr allmählich ändert. Die Einstellung der Wage ändert sich in entsprechender Weise; sinkt die äussere Temperatur, so verschiebt sich der Einstellungspunkt in dem Sinne einer Gewichtszunahme auf der Seite der tieferen Temperatur. Der Verlauf kehrt sich um bei wachsender Temperatur. An Tagen geringer Temperaturwechsel, bei ruhiger Luft und bedecktem Himmel sind die Abweichungen in der Einstellung der Wage nach wiederholten Arretirungen und Auslösungen am kleinsten.

Eine Vergleichung der der Zeit nach weit auseinander liegenden Beobachtungen zeigt Verschiedenheiten in der Einstellung der Wage, die bald nach der einen, bald nach der anderen Seite hin liegen, und die weder von der Temperatur, noch von einer etwaigen Aenderung der Prismenschneiden abhängen. Sie treten sehr deutlich in Beobachtungen auf, die um ein halbes Jahr auseinander liegen, die etwa bei gleichen Temperaturen, im Frühjahr und im Herbst, gemacht sind, und haben ohne Zweifel ihren Grund in der Oxydation der Aufhängedrähte. Die Drähte sind von Messing und sind galvanoplastisch vergoldet. Die unvermeidlichen Biegungen und Wiedergeraderichtung der Drähte bringt es mit sich, dass der galvanoplastische Ueberzug nicht genügend intact bleibt. Platindrähte würden solche Aenderungen ausschliessen. Ich bin nicht zur Anwendung derselben übergegangen, indem es sich zeigte, dass die Oxydationen nicht stetig fortschreitend, sondern periodisch, meistens nach höheren Hygrometerständen der Luft, auftreten. Die zwischenliegenden Pausen unveränderten Zustandes reichen aus zur Ausführung exacter Wägungen.

Die Ausdehnungscoëfficienten der beiden Hebelarme der Wage ergaben sich als vollkommen gleich. Wagebalken so beträchtlicher Dimensionen, wie solche für Belastungen

Digitized by Google

von 5 kg erforderlich sind, sichern demnach gleiche Molecularspannungen der beiden Hebelarme.

Ueberraschend trat die Unveränderlichkeit der Stahlschneiden entgegen. In Jahr und Tag ist die Empfindlichkeit der Wage trotz unausgesetzten Gebrauches in keiner erkennbaren Weise geändert. Die Stahlschneiden haben eine Länge von 3 cm, der Prismenwinkel ist 45°. Unter einer Belastung von 5 kg wurde während fünf Tagen ohne erneuerte Arretirung, also bei ungeänderten Drehaxen, der Ausschlag der Wage von Tag zu Tag notirt, und in darauf folgenden fünf Tagen wurden die Ablesungen nach vorausgegangener Arretirung und Auslösung vollzogen. Die Abweichungen im Ausschlage der Wage überschritten in keinem Falle 2 mm. Die Versuche wurden im August 1879, in einer Zeit andauernd gleichförmiger Beschaffenheit der Atmosphäre ausgeführt. Im weiteren Verlaufe wurden grössere Abweichungen notirt, die ich zunächst einer Aenderung der Stahlschneiden zuschrieb. Nach erneuertem Abschleifen der Prismen und ebenso nach Einsetzen neuer Prismen war der Verlauf ein ähnlicher, jedoch stellte sich unzweideutig heraus, dass je nach der Beschaffenheit der Atmosphäre periodisch die Abweichungen im Ausschlage in aufeinander folgenden Versuchen grösser oder kleiner auftreten, dass also dieselben nicht durch Veränderungen der Stahlschneiden herbeigeführt sind.

Die Achatplatten wurden nach bekanntem optischen Verfahren auf ihre Ebenheit geprüft, und die möglichst unveränderliche Auflage auf gleicher Linie der Unterlage war dadurch gesichert, dass durch die Art der Führung der Arretirungsverrichtung auch jede laterale Bewegung und Verschiebung ausgeschlossen war. Die Spiegelablesung gibt Gelegenheit zu prüfen, in wie weit dies jeweils erreicht ist, und unter Anwendung von Stellschrauben wird die erforderliche Correctur in der Führung bewirkt.

Die Wägungen.

Die an der Wage gemachten Erfahrunngen geben die Richtschnur ab für das Verfahren bei den Wägungen.

Digitized by Google

Die Wägungsmethode war die der Wägung mit Tara. Auf den Schalen der einen Seite war einer der gefüllten Kolben in der oberen, einer der leeren Kolben in der unteren Station aufgestellt, während in den Schalen der anderen Seite abwechselnd der gefüllte und der leere Kolben vertauscht wurden. Die Gewichtszunahme, welche mit der Versetzung des gefüllten Kolbens von der oberen in die untere Station eintritt, wurde durch Zulagegewicht gemessen. Die Bestimmung der Grösse des Ausschlages stützt sich auf je 10 einzelne Versuche, sie ist nämlich das arithmetische Mittel der Ausschläge, die in zehn aufeinander folgenden Arretirungen und Auslösungen beobachtet wurden. An Tagen, an welchen die Differenzen der beobachteten Ausschläge 2 mm überschreiten, wurde jede weitere Messung eingestellt. Es kam vor, namentlich an Tagen raschen Temperaturwechsels und hoher Hygrometerstände, dass während einer ganzen Woche keine exacte Wägung ausgeführt werden konnte.

Die Beobachtungen wurden sämmtlich an gleichen Tagesstunden ausgeführt; die eine Beobachtungsreihe vormittags 9 Uhr, die zweite nach vertauschten Kolben vormittags 11 Uhr. Zwischen der ersten und zweiten Beobachtungsreihe muss schon deshalb eine Pause von mindestens einer Stunde eingehalten werden, weil mit dem Vertauschen der Kolben unvermeidlich Temperaturdifferenzen eingeleitet werden, die zu ihrer Ausgleichung reichlich eine Stunde Zeit erfordern.

Ein Beispiel wird das eingehaltene Verfahren deutlicher zum Ausdruck bringen. Ich entnehme hinzu aus dem Beobachtungsjournal eine am 16. September 1879 ausgeführte Messung. Die Tarakolben befinden sich in allen Versuchen in den Schalen, die am Hebelarm rechts aufgehangen sind. In den am Hebelarm links aufgehangenen Schalen war in einem ersten, mit I bezeichneten Falle der gefüllte Kolben in der oberen, und in dem mit II bezeichneten Falle in der unteren Schale aufgestellt. Im Falle I war in der oberen Schale rechts das Platinblech mit dem Nominalwerth 20 mg, und im Falle II das Platingewicht mit dem Nominalwerth 50 mg zugelegt. Die in aufeinander folgenden beobachteten Einstellungen waren:

Digitized by Google

Fall I:	135,42	133,74	134,82	134,87	133,42	134,90
	134,78	134,42	134,70	133,98	Mittel:	134,505,
Fall II:	138,16	139,82	138,80	138,94	138,43	140,08
	139,42	139,72	139,00	138,22	Mittel:	139,109.

Die Differenz beider Ausschläge ist 4,604. In Normalgewicht ausgedrückt, ist das Zulagegewicht im Falle II 50,025 mg, im Falle I nur 20,058 mg. Die Differenz ist 29,967 mg. Die Prüfung der Empfindlichkeit der Wage ergab, dass durch ein Zulagegewicht von 10,068 mg eine Aenderung des Ausschlages von 26,54 mm eintritt. Die Differenz von 4,604 im Ausschlage bezeichnet hiernach eine weitere Gewichtsdifferenz von $(4{,}604/26{,}54) \cdot 10{,}068 = 1{,}746$ mg, und die Gewichtszunahme, die eintritt, wenn der gefüllte Kolben von der oberen in die untere Station gebracht wird, beträgt $29{,}967 + 1{,}746 = 31{,}713$ mg.

Die Erwartung, dass die Unterschiede der als Mittelwerthe aus je 10 Beobachtungen erhaltenen Ausschläge 4 Zehntel eines Millimeters an der Ablesungsscala nicht überschreiten werde, zeigte sich nicht erfüllt. Die Unterschiede von Tag zu Tag sind beträchtlicher und erreichen im extremsten Falle 2 mm an der Scala. Erst die Mittel aus je 10 in der angegebenen Weise erhaltenen Ausschläge geben übereinstimmendere Zahlen. Die Werthe der Ausschlagsdifferenzen, welche unter Anwendung stets gleicher Zulagegewichte 50,025 mg und 20,0586 im Falle II und I erhalten wurden, sind in folgender Tabelle niedergelegt:

	Juni 1879	Juli 1879	August 1879	Sept. 1879	Oct. 1879
	4,60	4,82	5,12	3,84	5,32
	4,78	4,25	4,22	4,42	4,54
	3,75	4,89	5,00	5,00	3,79
	5,19	3,79	4,00	5,64	4,58
	4,39	5,18	4,89	4,03	4,62
	4,63	4,34	3,79	4,89	5,05
	4,58	4,05	4,51	3,53	4,55
	4,56	4,58	4,54	4,04	5,01
	5,02	4,63	4,05	5,40	4,35
	4,52	3,95	4,58	5,76	3,91
Mittel:	4,602	4,448	4,490	4,549	4,572

Das Mittel dieser 50 Ausschläge, von denen jeder auf je 10 Arretirungen der Fälle I und II sich stützt, ist 4,532.

Diesem Ausschlage entspricht ein Gewichtszuschlag von $(4{,}532 . 10{,}068)/26{,}54 = 1{,}719$ mg. Die Gewichtszunahme, welche der mit Quecksilber gefüllte Kolben erfährt, wenn er von der oberen Schale in die untere Schale gebracht wird, ist demnach:

$$50{,}025 - 20{,}059 + 1{,}718 = 31{,}686 \text{ mg}.$$

Alle Bemühungen, durch günstiger gelegene Beobachtungszeiten eine grössere Uebereinstimmung in den Ausschlagsdifferenzen zu erzielen, scheiterten daran, dass ein vollkommen stabiler Zustand der Temperatur und des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft für die Zeit der Beobachtungen, die im Mittel eine halbe Stunde für je 10 Auslösungen beträgt, nicht zu erzielen war.

Die vielfach bei den Wägungen gemachten Erfahrungen zeigen, dass alles, was eine grössere Gleichförmigkeit der Luft sichert, auch eine grössere Uebereinstimmung in den Ausschlagsdifferenzen erhöht. Bei bedecktem Himmel, ruhiger Luft, constantem Hygrometer- und Thermometerstande sind die Ausschlagsdifferenzen die minimalsten. Die Fenster des Thurmes sind nach Nordwest gelegen, sie werden in den späteren Nachmittagstunden von der Sonne erreicht. Es sind dies die Stunden, in welchen in dem gegebenen Locale exacte Wägungen geradezu unausführbar sind. Nach Norden gelegene Fenster würden ohne Zweifel eine grössere Stabilität der Atmosphäre im Thurme sichern, und der Ausführung exacter Wägungen würden damit mindere Schwierigkeiten entgegenstehen.

Die unvermeidlichen, von der Construction der Wage abhängigen Fehler, wie etwa die kleinen Aenderungen in den Auflagelinien, welche nach jeder neuen Auslösung auftreten können, war ich nicht im Stande gesondert zum Ausdrucke zu bringen. Es würde dies vielleicht bei Wägungen im luftleeren Raume möglich sein. Für die in Frage stehenden Wägungen blieb nichts übrig, als die Gesammteinflüsse auf möglichst kleine Werthe einzuengen, und durch Vermehrung der einzelnen Beobachtungen exactere Mittelzahlen zu erzielen. In der That stützt sich die oben angegebene Ge-

Digitized by Google

wichtszunahme auf 50 unter möglichst gleicher Beschaffenheit der Atmosphäre erhaltene Differenzen der Gewichte, und jeder Ausschlag für die Fälle I und II ist selbst wieder das Mittel von 10 Einzelbeobachtungen, denen jeweils Arretirung und Auslösung voranging. Die Anzahl der Einzelbeobachtungen ist also für jede der Stationen 500.

Die beobachtete Gewichtszunahme von 31,686 mg gibt im Vergleich mit der nach dem Gravitationsgesetz zu berechnenden das Mittel ab, die local sich geltend machenden Einflüsse zum Ausdrucke zu bringen.

In den einleitenden theoretischen Erörterungen ist für den Fall, in welchem der Beobachtungsort auf einer Hochebene gelegen ist, die Gewichtsdifferenz, welche einer Höhendifferenz h entspricht, ausgedrückt durch:

$$Q_{'} - Q_{''} = 2h \cdot \frac{Q_{''}}{R}.$$

In dem besonderen Falle der Beobachtungen ist:
der senkrechte Abstand der Wagschalen $h = 21{,}005$ m,
das Gewicht des Quecksilbers $Q_{''} = 5\,009\,450$ mg,
der Radius der Erde in der Breite $48^{0}\,8^{0}$,: $R = 6\,365\,722$ m.
Es berechnet sich hiernach die Gewichtsdifferenz zu:

$$2 \,.\, 21{,}005 \cdot \frac{5\,009\,450}{6\,365\,722} = 33{,}059 \text{ mg}.$$

Die beobachtete Differenz ist nur 31,686 mg. Schon die früher unter minder günstigen Bedingungen ausgeführten Messungen[1]) ergaben eine Abweichung in gleichem Sinne. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass local sich geltend machende Anziehungen die Ursache der Abweichung sind. Der Universitätsthurm liegt an einer der tieferen Stellen der Stadt, mehr als 10 m tiefer als der Bahnhof, er ist von grossen monumentalen Bauten umgeben, und die Gebäude der Stadt überragen beträchtlich die Sohle des Thurmes. Alles wirkt zusammen zu einem nach aufwärts gerichtetem Zuge in dem Falle, in welchem das Gewicht sich in der unteren Schale, und zu einem abwärts gerichteten Zuge, in dem

1) Ph. v. Jolly, Abh. d. k. bayer. Akad. d. Wiss., **13.** Abth. 1.

Digitized by Google

Falle, in welchem das Gewicht sich in der oberen Schale befindet. Die Gewichtsdifferenz wird daher um den gleichen Betrag vermindert erscheinen. Die mittlere Dichtigkeit, welche eine über der Hochebene gleichförmig verbreitete Schicht materieller Punkte besitzen müsste, um die gleiche Action wie die zerstreut liegenden Punkte auszuüben, lässt sich nach der für den Fall 3 der Einleitung aufgestellten Gleichung berechnen. Es ergab sich dort, dass, wenn ϱ die mittlere Dichtigkeit der Erde, ϱ'' die mittlere Dichtigkeit der Schicht an der Höhe h bezeichnen, die Gewichtsdifferenz ausgedrückt ist durch:

$$Q_{'} - Q_{''} = 2h \cdot \frac{Q_{''}}{R}\left(1 - \frac{3}{2}\frac{\varrho''}{\varrho}\right).$$

Die beobachtete Gewichtsdifferenz $Q_{'} - Q_{''}$ ist 31,686 mg, die numerischen Werthe von h, $Q_{''}$, R sind bereits angegeben. Man erhält hiernach $\varrho''/\varrho = 0{,}0277$, und hieraus, wenn die mittlere Dichtigkeit der Erde sich zu 5,69 ergeben sollte, $\varrho'' = 0{,}157$ für die mittlere Dichtigkeit einer Schicht von der Höhe h, welche einen mit den zerstreut liegenden Punkten gleichen Zug ausüben würde.

Die mittlere Dichtigkeit der Erde.

Die Erörterungen des Falles 4 der Einleitung sind massgebend für das Programm der auszuführenden Versuche. Alles kommt darauf an, mit welcher Exactheit die Gewichtszunahme des Quecksilberkolbens sich bestimmen lässt, welche eintritt, wenn eine Bleikugel gegebener Grösse unter der unteren Schale, in der der Kolben sich befindet, aufgegestellt wird.

Die Gewichtszunahme, welche der Kolben erfährt, wenn derselbe von der oberen in die untere Schale gebracht wird, ist bereits ermittelt und zu 31,686 mg gefunden. Durch den Zug der Bleikugel tritt eine Erhöhung des Gewichtes ein. Die Differenz der Gewichte ist der Zug, welchen das Quecksilber unter alleiniger Wirkung der Bleikugel erfährt. Allerdings wirkt auch die Bleikugel auf den Quecksilberkolben in dem Falle, in welchem sich derselbe in der oberen Schale befindet. Da aber die Entfernung 43 mal grösser ist, und die

Digitized by Google

Abnahme des Zuges quadratisch wächst, so berechnet sich selbst bei einer Bleikugel von 5775 kg und einem Quecksilbergewicht von 5 kg der Zug in dieser Distanz nur zu 0,0003 mg, einer mit der Wage bei solcher Belastung nicht mehr messbaren Grösse.

Die Versuche wurden genau in gleicher Weise wie bei den Wägungen ohne unterlegte Bleikugel ausgeführt, auch waren die gleichen Platinbleche als Zulagegewicht benutzt. Die Empfindlichkeit der Wage wurde erneuert geprüft und ergab sich als ungeändert, d. h. ein Platinblech von 10,068 mg erzeugte wie früher eine Vergrösserung des Ausschlages von 26,54 mm an der Scala.

Die Differenzen der Ausschläge, je nachdem der Quecksilberkolben in der oberen oder in der unteren Schale aufgestellt war, sind in folgender Tabelle niedergelegt:

	Nov. 1879	Dec. 1879	Jan. 1880	Juni 1880	Juli 1880.
	5,95	6,18	5,72	6,07	5,68
	5,56	5,70	6,23	5,89	6,01
	6,09	6,06	6,01	6,44	6,72
	6,60	5,86	5,79	6,24	6,48
	6,29	6,08	6,55	5,80	6,24
	5,60	6,07	6,33	6,06	6,00
	6,05	6,16	6,10	6,52	5,43
	6,33	5,98	6,40	6,18	5,71
	5,90	6,59	6,06	5,70	5,85
	6,47	6,09	5,81	6,06	6,42
Mittel:	6,084	6,077	6,100	6,094	6,074

Das Mittel aller 50 Ausschlagsdifferenzen ist 6,0858, d. h. der Ausschlag ist in dem Falle, in welchem der Quecksilberkolben sich in der unteren Schale befand, um 6,0858 Scalentheile grösser, als wenn er in die obere Schale gebracht war. Diesem Ausschlage entspricht eine Gewichtszunahme von $6{,}0858 \cdot 10{,}068/26{,}54 = 2{,}308$ mg. Nachdem aber in dem Falle, in welchem der Kolben in der unteren Schale aufgestellt war, auf der Schale des anderen Hebelarmes ein Platingewicht von 50,025 mg, und in dem Falle, in welchem der Kolben in der oberen Schale sich befand, ein Platingewicht von nur 20,058 mg zugelegt war, ist die Gesammtgewichtszunahme, welche mit der Versetzung des Kolbens von der oberen in die untere Schale eintritt, ausgedrückt durch:

$$50{,}025 - 20{,}058 + 2{,}308 = 32{,}275 \text{ mg}.$$

Digitized by Google

Ohne Aufstellung der Bleikugel unter der unteren Schale war die Gewichtszunahme 31,686 mg. Die Bleikugel erzeugt also eine Gewichtszunahme von 32,275 − 31,686 = 0,589 mg.

Die theoretische Erörterung des 4. Falles der Einleitung ergab zur Bestimmung der mittleren Dichtigkeit der Erde die Gleichung:

$$\varrho = \frac{r}{R} \cdot \delta \cdot \frac{r^2}{a^2} \cdot \frac{Q}{q}.$$

In derselben ist:

$$q = 0{,}589 \text{ mg}, \quad Q = 5\,009\,450 \text{ mg}, \quad R = 6\,365\,722 \text{ m}.$$

Der Werth des Radius r der Bleikugel wurde direct durch Messung bestimmt. Auf die Kugel wurde eine Glasplatte gelegt und horizontal eingestellt. Der Abstand derselben vom Boden, auf welchem die Kugel ruhte, ergab den Durchmesser der Kugel zu 0,995 m. Es ist also:

$$r = 0{,}4975 \text{ m}.$$

Der Abstand a des Mittelpunktes des kugelförmigen Quecksilberkolbens vom Mittelpunkt der Bleikugel ist gleich dem Halbmesser der Bleikugel 0,4975 m plus dem Halbmesser der Quecksilberkugel 0,0445 m, plus dem Abstande der beiden Kugeloberflächen von einander, der durch einen zwischengeschobenen mit Theilung versehenen Keil gemessen und zu 0,0266 m gefunden wurde. In Summa ist also:

$$a = 0{,}5686 \text{ m}.$$

Das specifische Gewicht des verwendeten Bleies wurde an Probstückchen wiederholt gemessen und zu 11,198 gefunden. Da die Kugel aus 115 Stücken zusammengesetzt ist, die — wie sorgfältig die Stücke auch immer einander angepasst sind — unvermeidlich Zwischenräume übrig lassen, so wurde das mittlere specifische Gewicht der Kugel direct aus Volumen und Gewicht der Kugel berechnet. Das Gewicht der 115 Stücke ist 5775,2 kg, und der Durchmesser ist 0,995 m. Man erhält hiernach:

$$\delta = 11{,}186.$$

Dieses mittlere specifische Gewicht der Kugel ist nur um weniges kleiner als das specifische Gewicht der Bleiproben; ohne Zweifel ist es richtiger mit diesem mittleren specifischen Gewicht zu rechnen.

Digitized by Google

Durch Einführung der Zahlenwerthe erhält man:

$$\varrho = 5{,}692.$$

Der wahrscheinliche Fehler im Werth von $q = 0{,}589$ mg berechnet sich zu $\pm 0{,}0070$. Er macht sich in dem Werth von ϱ schon in der zweiten Decimale geltend, und zwar in der Art, dass der wahrscheinliche Fehler in dem für ϱ erhaltenen Werthe $\pm 0{,}068$ nicht überschreiten wird.

Die Schwierigkeiten, welche exacten Wägungen durch den so häufigen Wechsel in Dampfgehalt der Atmosphäre sich entgegensetzen, könnten vielleicht unter Anwendung von Metallkugeln gemindert erscheinen. Die direct ausgeführten Versuche haben dies nicht bestätigt. Es wurden vier hohle Messingkugeln gleichen Gewichtes und gleichen Durchmessers hergestellt. Zwei dieser Kugeln wurden mit Blei ausgegossen, und hierauf wurden sämmtliche Kugeln luftdicht geschlossen und galvanoplastisch mit Gold überzogen. Das Versuchsverfahren war das gleiche wie bei den Glaskolben. Die Abweichungen der Mittel der Differenzen der Gewichte der oberen und unteren Station waren nicht geringer, als unter Anwendung der Glaskolben.

Die Resultate der früheren Messungen.

Die verschiedenen Methoden, welche zur Bestimmung der mittleren Dichtigkeit der Erde angewendet wurden, führten zu Resultaten, die unter sich und mit dem eben gewonnenen Resultate mehr oder minder annähernd übereinstimmen.

Maskelyne hat das Verdienst, die Frage zuerst aufgenommen zu haben. Die von ihm in Anwendung gebrachte Methode stützt sich auf die Messung der Ablenkung des Bleilothes durch ein isolirt stehendes Gebirge. Die erforderlichen geodätischen und astronomischen Messungen wurden in den Jahren 1774—79 ausgeführt, und ergaben in den darauf gestützten Rechnungen für die Erddichte die Zahl:

4,713.

Die Bergmasse, deren ablenkende Action gemessen wurde, ist petrographisch aus Quarzit, Glimmerschiefer, Hornblendeschiefer und Kalkstein zusammengesetzt, ohne dass das Ver-

Digitized by Google

hältniss der einzelnen Bestandtheile anders als schätzungsweise angegeben werden kann. Die darauf sich stützende Zahl der Erddichte ist also abgesehen von den unvermeidlichen Messungsfehlern noch mit einer weiteren Unsicherheit behaftet.

Cavendish verdankt man die Einführung der Torsionswage zur Lösung des gleichen Problemes. Durch seine in den Jahren 1797 — 98 augeführten Messungen gelangte er für die Erddichte zu der Zahl:

5,48.

Reich in Freiberg kam unter Anwendung des gleichen Verfahrens, aber mit mehrfachen Verbesserungen des Messapparates, zu der Zahl: 5,49,
und nach wiederholter Revision, in der Publication vom Jahre 1837, zu der Zahl: 5,58.

Francis Baily benutzte ebenfalls die Methode von Cavendish und erhielt für die mittlere Erddichte:

5,66.

A. Cornu und J. B. Baille[1]) finden dagegen ebenfalls unter Anwendung der Methode von Cavendish die Zahl:

5,56.

Carlini führte eine dritte Methode ein, nämlich die der Pendelschwingungen. Aus dem Unterschiede der Pendelschwingungen auf dem Gipfel und dem Fusse eines Berges wird das Verhältniss der Masse des Berges zu der der Erde abgeleitet. Carlini kam, gestützt auf seine im Jahre 1824 auf dem Mont Cenis ausgeführten Versuche, zu dem Resultate: 4,837.

Airy stützte seine Untersuchungen ebenfalls auf Pendelschwingungen, die in einem 1180 par. Fuss tiefen Schacht und an der Mündung des Schachtes ausgeführt wurden. Er erhielt nach der im Jahre 1856 gemachten Publication die Zahl: 6,623.

In Rechnungen von Airy ist die mittlere Dichtigkeit der Erdrinde zu 2,75 zu Grunde gelegt. S. Haughton hält diese Zahl für zu gross, indem der grössere Theil des Schachtes

1) J. B. Baille, Compt. rend. 86. 1878.

Digitized by Google

unter dem Meeresniveau liege, und begründet, dass es richtiger sei, die Zahl 2,059 für die mittlere Dichtigkeit der wirksamen Schicht einzuführen. Die von Airy erhaltene Zahl reducirt sich hierdurch auf:

5,480.

Im Jahre 1877, auf der Naturforscherversammlung in München, zeigte ich die Versuchsanordnung vor, nach welcher unter Anwendung der Wage Probleme der Gravitation zur Lösung gebracht werden können. Die zunächst erzielten Resultate wurden in den Denkschriften der bayer. Academie der Wissenschaften publicirt, und zugleich wurde der Weg bezeichnet, auf welchem, gestützt auf Wägungen, die mittlere Dichtigkeit der Erde bestimmt werden könne. Im Jahre 1878 wurden unter Benutzung einer für 5 kg Maximalbelastung construirten Wage und nach Beschaffung einer Bleikugel von 1 m Durchmesser die orientirenden Versuche in dem zur Disposition gestellten Thurme ausgeführt, denen im Jahre 1879—80 die definitiven Messungen folgten. Das für die Erddichte erhaltene Resultat:

5,692

ist grösser als das mit der Torsionswage erhaltene, selbst wenn man die wahrscheinliche Fehlergrenze in Betracht zieht.

Hr. J. H. Poynting hat ebenfalls unter Anwendung der Wage aus der Gewichtszunahme, welche ein an einem der Hebelarme der Wage aufgehangener Körper durch Annäherung einer Bleikugel von 170 kg erfährt, die mittlere Dichtigkeit der Erde abgeleitet. Er erhält nach der gemachten Publication[1]) als Mittel aus 11 Versuchen die Zahl 5,69. Da die Einzelwerthe zwischen 4,4 und 7,1 schwanken, so ist die Mittelzahl noch mit entsprechend grossen wahrscheinlichen Fehlern behaftet. Die von mir erhaltene Zahl kann daher zunächst nicht als eine Bestätigung der Poynting'schen betrachtet werden. Hr. Poynting hat eine Wiederholung der Versuche unter Anwendung einer exacteren Wage und vollständigerer Ausschliessung störender Wirkungen in Aussicht gestellt, ist aber bis hierher mit der Arbeit nicht zum Abschlusse gelangt.

1) J. H. Poynting, Proc. Roy. Soc. **28.** p. 2. 1878.

Digitized by Google

Die Wägungsfehler werden in um so engere Grenzen eingeschlossen, je constanter Feuchtigkeit und Temperatur während der Dauer der Wägungen in oberer und unterer Station der Quecksilberkolben sich erweisen. In dem Thurme, in welchem ich die Wägungen ausführte, waren die Bedingungen für exacte Wägungen nicht gerade ungünstig, aber auch nicht so günstig, wie sie mit nach Norden gelegenen Fenstern zu erwarten sind. Unter den vielen Wägungen, die ich ausführte, waren auch solche mit sehr günstigen äusseren Bedingungen, die sich sofort auch dadurch kennzeichneten, dass nach wiederholter Vertauschung der Kolben beinahe exact übereinstimmende Ausschläge der Wage auftraten. Würde ich nur diese, freilich nur auf fünf Fälle sich stützenden Zahlen zu Grunde legen, so würde die mittlere Dichtigkeit der Erde sich zu 5,693 mit dem wahrscheinlichen Fehler von $\pm$ 0,011 berechnen.

Es ist nicht meine Absicht, die Versuche erneuert, etwa unter geänderter Aufstellung der Wage, aufzunehmen. Jedenfalls würde ich aber die Anwendung der Bleikugel von 1 m Durchmesser und der Maximalbelastung von 5 kg beibehalten. Die mit dem Durchmesser der Kugel wachsende Anziehung lässt den stets gleichen Wägungsfehler im Endresultat kleiner erscheinen, und die Empfindlichkeit der Wage nimmt in kleinerem Grade ab als die Belastung der Wage wächst.

Die mit der Wage erhaltene mittlere Dichtigkeit der Erde weicht von dem mit der Torsionswage erhaltenen Mittel um nahezu 2% ab. Es kann sein, dass ein Theil dieser Differenz in dem geologischen Bau der Erde begründet ist, dass etwa unter der Trümmermasse, welche die Hochebene von Bayern bildet, festes Gestein von grösserer Dichtigkeit sich hinzieht. Erst die Ausführung ähnlicher Messungen an anderen Orten wird darüber Aufschluss bringen.

Ein anderer Punkt kann dagegen jetzt schon sicher gestellt werden. Die Versuche mit unterlegter Bleikugel waren zum Theil im Januar 1880 bei einer Temperatur von $-8{,}6^\circ$ C., zum Theil im Juli bei einer Temperatur von $+21^\circ$ C., also bei einer Temperaturdifferenz von $29{,}6^\circ$ ausgeführt, die Wä-

Digitized by Google

gungsresultate zeigen aber keine grösseren Abweichungen als solche, welche innerhalb der unvermeidlichen Fehler der Wägungen liegen. Es besteht also in der Temperaturdifferenz von 29,6° keine erkennbare Differenz zwischen der Anziehung des Bleies und des Quecksilbers.

X. *Ueber die Spectra des Wasserstoffs und des Acetylens; von A. Wüllner.*

I.

1. Das von mir im Jahre 1868 zuerst ausführlich beschriebene[1]) Bandenspectrum des Wasserstoffs wurde von Ångström im Jahre 1871 als das Spectrum eines Kohlenwasserstoffs bezeichnet.[2]) Die von mir im Jahre 1871 mitgetheilten Versuche über die Spectra der kohlehaltigen Gase[3]), speciell des Aethylens und des Grubengases wiesen das Unzulässige der Ångström'schen Behauptung nach, indem ich zeigte, dass sich bei allen kohlehaltigen Gasen die eigenthümlichen fünf Banden zeigten, die ich infolge dessen als die charakteristischen Kohlenbanden bezeichnete. In den Kohlenwasserstoffen waren es die bei den Wellenlängen:

5,61 5,20 4,83 4,51

beginnenden Banden, die sich vorzugsweise bemerkbar machten und bei wachsender oder minimaler Gasdichte als Reste des Spectrums übrig blieben, wenn alles sonst verschwunden war.

Von diesen Kohlenbanden zeigt das Spectrum des Wasserstoffs nichts, noch auch bleibt ihnen Aehnliches als Rest des Spectrums, sei es, dass man durch zunehmende Dichtigkeit oder Anwendung sehr geringen Druckes das Spectrum des Gases sich verdunkeln lässt, gleichgültig, ob man enge oder

1) Wüllner, Pogg. Ann. **135.** p. 497. 1868.
2) Ångström, Pogg. Ann. **144.** p. 300. 1871.
3) Wüllner, Pogg. Ann. **144.** p. 481. 1871.

Digitized by Google

weite Röhren anwendet. Das Wasserstoffspectrum verdunkelt sich gleichmässig, einzelne grüne Linien sind das zuletzt Sichtbare.

Trotzdem ist noch neuerdings von Hrn. Schuster in den Reports der Brit. Ass. vom vorigen Jahre in seinem Bericht über den jetzigen Stand unserer Kenntniss der Spectralerscheinungen es als fraglich hingestellt, ob das betreffende Spectrum nicht das eines Kohlenwasserstoffes sei, und Hr. Ciamician[1]) behauptet auf Grund eines Ausspruches von Berthelot, wie er angibt, es sei das Spectrum des Acetylens.

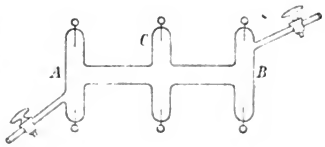
Zwar lässt die einfache Ueberlegung, dass das Acetylen einen erheblich höheren Gehalt an Kohle hat als das Aethylen, diese Behauptung von vornherein als unwahrscheinlich erkennen; denn wenn selbst das Grubensgas mit seinem so geringen Gehalte an Kohle die Anwesenheit derselben durch die charakteristischen Banden erkennen lässt, so wird das Acetylen sicher die Anwesenheit der Kohle nicht verleugnen. Trotzdem lag für mich in der ausgesprochenen Behauptung, dass das Bandenspectrum des Wasserstoffs dasjenige des Acetylens sei, eine hinreichende Veranlassung, das Spectrum des Acetylens zu untersuchen.

2. Das zu den Versuchen benutzte Acetylen hatte Hr. Dr. Lacoste, Privatdocent der Chemie an unserer Hochschule, die Güte, für mich aus Acetylenkupfer zu bereiten. Das Acetylen wurde in einer Glocke, die oben mit einem Glashahn versehen war, über Quecksilber aufgefangen. Die Glocke wurde durch eine angekittete Glasröhre mit einem weiten, mit wasserfreier Phosphorsäure versehenen Rohre verbunden, welch letzteres wieder durch angekittete Glasröhren mit den Spectralröhren in Verbindung gesetzt war. Von letzteren führten dann die erforderlichen Röhren zu der Quecksilberluftpumpe. Von den Spectralröhren hatten zwei die gewöhnlich von mir benutzte Form; die capillaren Theile derselben hatten eine Länge von 3 cm, während die ganzen Röhren 12 cm lang waren. Das dritte hatte die in umstehender Figur

1) Ciamician, Wien. Ber. 82. p. 425. 1880.

Digitized by Google

dargestellte Form, es bestand gewissermassen aus drei 2 cm im Lichten weiten und 10 cm langen Spectralröhren, die in ihrer Mitte durch Röhren gleicher Weite und je 10 cm Länge miteinander verbunden waren. Die Länge *AB* betrug demnach etwa 26 cm. Ich hatte das Rohr schon vor längerer Zeit anfertigen lassen, da es in ganz vortrefflicher Weise den Einfluss der Dicke der strahlenden Schicht erkennen lässt. Bei solchen Gasen, die in weiten Röhren nur sehr lichtschwache und deshalb unvollkommen ausgebildete Spectra geben, wenn man eine 2 cm dicke Schicht des Gases vor den Spalt bringt, erhält man sehr schön ausgebildete Bandenspectra, wenn man in der Länge *AB* durch die Röhre sieht, also eine 26 cm dicke Schicht des leuchtenden Gases vor dem Spalte hat. Ich werde deshalb in einer nächsten Notiz auf die Verwendung dieses Rohres zurückkommen, in welcher ich mich mit Versuchen des Hrn Wesendonck[1]) zu beschäftigen habe.



Um die Röhren mit reinem Acetylen zu füllen, wurde zunächst das ganze Röhrensystem bis zu dem Hahne der das Acetylen enthaltenden Glocke auf das sorgfältigste leer gepumpt, dann mehrfach mit Acetylen ausgespült und schliesslich der grösste Theil des Acetylens in das mit Phosphorsäure versehene Rohr übergeführt, aus welchem es dann nach Bedarf in die Spectralröhren übergeführt wurde.

3. Lässt man den Inductionsstrom durch die Spectralröhre gehen, wenn das Acetylen in denselben einen Druck von 1 — 2 mm hat, so leuchtet das Gas mit ziemlich hellem grünlichweissen Lichte, sowohl in dem weiten Rohre, als in den engen Röhren. Benutzte man in dem weiten Rohre die 26 cm lange Gasschicht, so liess sich in diesem ein ebenso vollständig ausgebildetes, nur etwas weniger helles Spectrum als in den capillaren Röhren beobachten. Ein Blick auf das Acetylenspectrum zeigte dann, dass eine Verwechselung des-

1) Wesendonck, Berl. Monatsber. p. 791. 1880.

Digitized by Google

selben mit demjenigen des Wasserstoffes noch sehr viel weniger möglich ist als bei dem Spectrum des Aethylens und des Grubengases. Zunächst treten die schon erwähnten charakteristischen Kohlencannelirungen beginnend, mit der Wellenlänge:

5,61 5,20 4,83 4,51 4,39,

hell hervor, die beiden ersten mit der zarten aus dem Kohlensäurespectrum bekannten Schraffirung. Weiter aber ist das Spectrum im Roth, Orange und Gelb dem Spectrum der Kohlensäure oder des Kohlenoxyds viel ähnlicher als dem des Wasserstoffes, während bei Aethylen und Grubengas dieser Theil des Spectrums dem des Wasserstoffes sehr ähnlich, wenn nicht ihm ganz gleich ist. Ich habe deshalb diesen Theil des Spectrums ziemlich genau ausgemessen und gebe im Folgenden die Beschreibung desselben. Die Ablenkungen sind mit demselben Flintglasprisma bestimmt, das ich zu meinen Messungen über die Veränderungen des Stickstoffspectrums verwandt habe.

Nähere Beschreibung des Spectrums	Ablenkung	Wellenlänge
Das Spectrum beginnt mit einem ziemlich hellen Felde bei	61° 38′ —″	6,620
so ziemlich an derselben Stelle, an der auch das Spectrum der Kohlensäure beginnt. Das Feld reicht bis	61° 46′ —″	6,507
auf der Mitte dieses Feldes ist schwach eine helle Linie zu sehen, wohl $H\alpha = 6{,}567$. Nach einem schmalen dunklen Felde beginnt bei	61° 48′ —″	6,475
ein zweites helles Feld, welches ziemlich gleichmässig hell bis	61° 56′ —″	6,369
reicht. Es folgt ein 5′ breites, dunkles Feld, auf welchem eine helle Linie bei	61° 59′ 00″	6,330
liegt. Es beginnt dann wieder ein helles Feld bei	62° 1′ 50″	6,305
welches an seiner brechbaren Seite bei	62° 7′ 25″	6,235
durch eine helle Linie begrenzt ist. In dem dann folgenden 3′ breiten dunklen Raume liegt bei .	62° 9′ 25″	6,204
eine helle Linie. Mit weicher Grenze beginnt bei	62° 10′ 25″	6,192
eine Bande, welche durch eine Doppellinie . . .	62° 14′ 50″ 62° 16′ 15″	6,136 6,124
begrenzt ist. In dem sich anschliessenden dunklen Felde liegt bei	62° 18′ 25″	6,097
eine scharfe helle Linie. Weiter beginnt bei. . .	62° 19′ 45″	6,089

Digitized by Google

Nähere Beschreibung des Spectrums	Ablenkung	Wellenlänge
mit breiter weich begrenzter heller Linie ein sehr helles, orange gefärbtes Feld, welches mit anfangs langsam, später rascher abnehmender Helligkeit 13′ breit ist. Auf demselben liegen bei	62° 24′ 15″	6,037
	62° 25′ 40″	6,023
zwei helle Linien und ausserdem bei	62° 29′ 35″	5,978
eine helle Linie.		
Es folgt ein bei	62° 32′ 20″	5,950
beginnendes, streifig schattirtes Feld, das etwa 11′ breit ist und mehrere helle Linien zeigt bei . .	62° 38′ 10″	5,804
	62° 49′ 00″	5,873
	62° 43′ 40″	5,838
Die letzte dieser Linien begrenzt das Feld an seiner brechbareren Seite. Das Spectrum setzt sich in dieser Weise in schön schattirten, auch schwache Linien zeigenden Feldern fort, die einzeln zu beschreiben nicht erforderlich ist, bis bei	63° 9′ 00″	5,609
die bekannte, in allen Spectren kohlehaltiger Gase sich zeigende grüngelbe Cannelirung auftritt, die feine Schraffirung zeigend, welche auf den Cannelirungen besonders im Spectrum der Kohlensäure und des Kohlenoxydgases so schön sichtbar ist. Die Cannelirung ist jedoch ganz erheblich schmaler als im Spectrum der Kohlensäure, ihre Breite beträgt nicht ganz 9′ bei der Kohlensäure 14′. Sie wird durch eine scharfe Linie begrenzt bei. . .	63° 17′ 48″	5,550
Es folgt dann ein breites grünes Feld, welches ähnlich wie das erste Wasserstoffspectrum eine grosse Zahl von Linien zeigt. Dann beginnt bei . . .	64° 5′ 20″	5,200
die ebenfalls wie im Kohlensäurespectrum fein schraffirte grüne Bande, welche indess ebenso wie die gelbgrüne, nur halb so breit ist, wie bei der Kohlensäure. Gleiches gilt von den folgenden Kohlenbanden, der blauen beginnend bei . . .	65° 12′ 00″	4,834
der ersten violetten	66° 31′ 0″	4,510
der zweiten violetten.	67° 6′ 0″	4,393
Zwischen diesen Banden ist das Spectrum wie bei Aethylen und Grubengas dem Bandenspectrum des Wasserstoffes ähnlich, wenn auch im Einzelnen sich manche Unterschiede zeigen.		

4. Ich brauche nach dieser Beschreibung nur auf wenige Punkte aufmerksam zu machen, um hervortreten zu lassen, dass, wie es bei dem hohen Kohlegehalt des Acetylens zu erwarten war, das Spectrum von dem des Wasserstoffs sich

Digitized by Google

in viel höherem Maasse unterscheidet, als die Spectra des Aethylens und des Grubengases. Während bei diesen wesentlich das Auftreten der charakterischen Kohlenbanden das Spectrum als das eines kohlehaltigen Gases erkennen lassen, ist hier die ganze rothe, orange und gelbe Partie dem Spectrum der Kohlensäure viel ähnlicher als dem des Wasserstoffs. Das Wasserstoffspectrum beginnt erst bei $\lambda = 6{,}45$, zwischen seinem Beginn und $H\alpha = 6{,}567$ ist ein breiter dunkler Raum; das Spectrum des Acetylens beginnt dagegen, wie das der Kohlensäure, bei $\lambda = 6{,}62$ und $H\alpha$ entspricht der Mitte des ersten bis $\lambda = 6{,}507$ reichenden Feldes. Weiter besteht das Spectrum im rothen und gelben aus mehr oder weniger breiten gleichmässigen beleuchteten Feldern, während das Wasserspectrum ähnlich wie das des in einem starken electrischen Flammenbogen verdampfenden Eisens aus einer bandenartigen Häufung von Linien besteht.

5. Das Spectrum des Acetylens ist nicht von langer Dauer. Unter Abscheidung von Kohle verliert das Licht allmählich seine grünlichweisse Färbung und wird röthlichweiss. Im Spectrum verschwinden zuerst die Schraffirungen auf den grünen Cannelirungen, während die Cannelirungen selbst an Breite abnehmen, dann geht im Roth und Gelb das Spectrum in dasjenige des Wasserstoffs über, und schliesslich verschwinden, wenn das Licht die röthlichweisse Farbe angenommen hat, auch die Kohlencannelirungen im Grün und Blau, das Spectrum wird fast ganz das des Wasserstoffs. Die Zersetzung ging in dem Spectralrohr mit capillarem Zwischenstück erheblich rascher vor sich als in dem weiten und langen Rohr. Im ersteren wurde die Zersetzung schon nach einer Stunde sehr bemerkbar, einmal begonnen, war sie ziemlich rasch beendigt, sodass die letzten Messungen mit dem zweiten Spectralrohr gemacht werden mussten. In dem weiten und langen Rohr wurde sie auch etwa nach einer Stunde bemerkbar, schritt dann aber viel langsamer vor, sodass in diesem das Spectrum ganz durchgemessen werden, und so erkannt werden konnte, dass das weite Rohr, wenn man die 26 cm lange Gasschicht nahm, trotz

Digitized by Google

viel geringerer Helligkeit des Gases, dasselbe Spectrum zeigte wie das enge Rohr.

Wenn die Wände der Röhren und die Electroden einmal mit ausgeschiedener Kohle bedeckt waren, und man dann neues Acetylen unter 1—2 mm Druck in die Röhren liess, so zersetzte sich dasselbe äusserst schnell, in wenigen Minuten war das grünlichweisse Licht röthlichweiss geworden. Bei wachsendem Drucke dauerte die Zersetzung des Gases erheblich länger, sodass man bei 15—30 mm Druck in dem Rohre mit capillarem Zwischenstück das Acetylenspectrum wieder ganz gut beobachten konnte, jedoch nur kurze Zeit, da dass capillare Rohr von dem abgesetzten Kohlenstoff ganz undurchsichtig wurde. In dem 2 cm weiten Rohre konnte man aber das Acetylenspectrum bis zu grösseren Drucke verfolgen, wenn man ein Electrodenpaar benutzte, das nur 10 cm weit voneinander entfernt war, also etwa die Röhre A.

Die Aenderungen des Spectrums sind wie die bei allen kohlehaltigen Gasen; der Lichtschwäche der Entladung entsprechend, zieht sich das Spectrum wesentlich auf die hellsten und deshalb schmalen Theile der Cannelirungen, die bei den Wellenlängen:

5,60 5,20 4,83 . 4,51

beginnen, zurück. Zwischen derselben ist wenig, und vor derselben im Roth und Gelb ist kaum etwas zu sehen.

II.

In meiner ersten Abhandlung über die Spectra des Wasserstoffs[1]) habe ich ein zweites Linienspectrum beschrieben, welches sich in Wasserstoffröhren entwickelte, wenn das Gas auf möglichst geringen Druck gebracht wurde. Wie ich dort beschrieben habe, färbte sich das Licht der Röhre plötzlich schön Grün und gab ein aus sechs Liniengruppen im grünen bestehendes Spectrum. Da ich, wenn die Röhren mit anderen Gasen, Stickstoff oder Sauerstoff gefüllt waren, dieses Spectrum nicht fand, sah ich es als ein solches des Wasserstoffs an. Nach meinen Versuchen über

1) Wüllner, Pogg. Ann. **135.** p. 497. 1868.

Digitized by Google

die allmähliche Ueberführung des Bandenspectrums des Stickstoffs in ein Linienspectrum lag die Vermuthung nahe, dass dieses Linienspectrums ebenfalls ein aus dem Bandenspectrum des Wasserstoffs hervorgehendes sei, in derselben Weise, wie ich es bei dem Stickstoff gefunden habe. Ich habe deshalb mit Wasserstoff die Versuche in derselben Weise wie mit Stickstoff durchgeführt, dabei aber gefunden, dass das Spectrum nicht vom Wasserstoff, sondern von verdampftem Glase herrührt. Wenn man in so engen Röhren, wie ich sie bei diesen Versuchen verwandte, den Wasserstoff immer weiter und weiter verdünnt, zieht sich allerdings das Wasserstoffspectrum auf einige grüne Partien, resp. Linien zurück. Zwischen diesen traten dann die Linien des früheren Spectrums hervor, aber nicht in der ganzen Breite des Spectrums, sondern nur an einzelnen Stellen, sodass zwei oder drei Streifen das Spectrum in seiner ganzen Länge durchzogen, in welcher sich diese Linien zeigten. In dem capillaren, vor dem Spalt befindlichen Theile des Spectralrohres sah man an den betreffenden Stellen ein schmales, hin und her spielendes grünes Licht, während sonst die Röhre in dem schwachen der geringen Gasdichte entsprechenden Lichte leuchtete. Ich vermuthe, dass dieses grüne Licht und dem entsprechend die Linien an den entsprechenden Stellen des Spectrums von an den betreffenden Stellen verdampfendem Glase herrühren. Eine von Geissler bezogene Fluorsilicium enthaltende Röhre zeigte ein ähnliches Linienspectrum im Grün. Die vor der Lampe durch Zusammenfallenlassen weiterer Röhren hergestellten so engen capillaren Röhren sind unmöglich an allen Stellen von gleicher lichter Weite. An den engsten Stellen wird dann nach längerem Durchgehen des Stromes die Temperatur, wenn die Röhren Wasserstoff enthalten, eine so hohe, dass das Glas hinreichend verdampft, um jenes grüne Licht zu geben. Nur bei Wasserstofffüllung wird die Temperatur des Glases eine so hohe, wie bei keinem anderen Gase; enthalten die Röhren ein anderes Gas, so treten höchstens die Natriumlinien von aus dem Glase verdampfendem Natrium auf.

Aachen, 10. August 1881.

Digitized by Google

XI. *Einige Bemerkungen zu den Versuchen des Hrn. Wesendonck über Spectra der Kohlenstoffverbindungen; von A. Wüllner.*

Herr Wesendonck hat in den Monatsberichten der Berliner Academie für September und October 1880 p. 791 eine vorläufige Mittheilung über Versuche betreffend die Spectra der Kohlenstoffverbindungen gegeben, welche nach seiner Meinung bei den kohlehaltigen Gasen und Dämpfen ein gerade entgegengesetztes Verhalten zeigen als meine Theorie der Doppelspectra es verlangt. Nach seiner Meinung geben diese Gase und Dämpfe in dicken Schichten, durch das positive Büschellicht beleuchtet, ein Linienspectrum, im electrischen Funken ein Bandenspectrum.

Da Herr Wesendonck seine Mittheilung als eine vorläufige bezeichnet, und da nach meiner Auffassung eine vorläufige Mittheilung eine kurze Mittheilung abgeschlossener Versuche, nicht eine Mittheilung vorläufiger Versuche ist, so habe ich mich bis jetzt jeder Bemerknng zu dieser vorläufigen Mittheilung enthalten, indem ich glaubte, dass der vorläufigen Mittheilung die vollständige bald folgen würde. Ich glaubte das umsomehr thun zu dürfen, da ich annahm, dass Herr Wesendonck bei Ausarbeitung seiner Versuche Anlass haben würde, die frühere Literatur über die Spectra der Kohlenstoffverbindungen in Betracht zu ziehen; ich vermuthete, dass ich dann jeder Bemerkung zu der vorläufigen Mittheilung überhoben wäre. Indess bis heute, fast ein Jahr nach der Datirung der Mittheilung, ist eine weitere Publication des Herrn Wesendonck mir nicht zu Gesicht gekommen, ich muss daher, um nicht den Verdacht aufkommen zu lassen, dass ich den Versuchen eine Beweiskraft gegen meine Theorie der Doppelspectra beilege, doch jetzt zu denselben bemerken, dass das von Herrn Wesendonck vorläufig Mitgetheilte schon recht vollständig vor 10 Jahren von mir beschrieben ist in meiner Abhandlung über die Spectra kohlehaltiger Gase.[1]) Meine Beschreibung bezieht sich allerdings auf das

1) Wüllner, Pogg. Ann. **144.** p. 481. 1871.

Digitized by Google

Verhalten der Gase, nicht der Dämpfe. Indess dass die Dämpfe sich nicht anders verhalten als die Gase, sagt Herr Wesendonck selbst, indem er am Schlusse seiner Mittheilung hinzufügt, dass ganz ebenso wie die Dämpfe sich das einzige von ihm untersuchte kohlehaltige Gas, die Kohlensäure, verhalte; ich habe mich auch selbst davon überzeugt, indem ich die Versuche mit Terpentinöl wiederholt habe.

Die kohlehaltigen Gase geben im positiven Büschellicht, wenn dasselbe hell genug ist, stets ein schön ausgebildetes Bandenspectrum mit den bekannten Kohlenbanden. Verdunkelt man das Licht, indem man bei Anwendung von Spectralröhren mit capillarem Zwischenstück den Druck der Gase vergrössert, oder indem man weite Röhren benutzt, so zieht sich das vollausgebildete Bandenspectrum immer mehr auf die Beginne der Kohlenbanden zurück, welche den Wellenlängen:

5,61 5,20 4,83 4,51

entsprechen, und welche schliesslich so schmal werden, dass man sie als nach der violetten Seite hin abschattirte Linien ansehen kann. Diese infolge der Verdunklung des Lichtes schliesslich allein sichtbaren Reste des Bandenspectrums sind die Linien des vom positiven Büschellicht gelieferten Linienspectrums des Herrn Wesendonck. Ich konnte im Spectrum des Terpentinöldampfes in einem 2 cm weiten Rohr die Bandenbeginne 5,61, 5,20, 4,83 messen, während ein Spectralrohr mit capillarem Zwischenstück ein leidlich helles vollständiges Kohlenwasserstoffspectrum zeigte. Das Licht des Terpentinöldampfes bleibt auch schwach, wenn man die in meiner Notiz über das Acetylenspectrum beschriebene Röhre anwendet, in der man durch eine 26 cm lange Dampfschicht hindurchsehen kann; es gelang mir, selbst mit Anwendung von Kältemischung, nicht, es dahin zu bringen, dass das Licht gleichmässig die ganze Röhre erfüllte. Ich konnte auch dort nur eine geringe Vermehrung des Spectrums erhalten, wesentlich waren es die etwas breiteren Bandenbeginne.

Indess Herr Wesendonck sagt selbst, dass die Kohlen-

Digitized by Google

säure dasselbe zeige wie die Dämpfe; Kohlensäure, deren Druck in den Röhren man sehr viel besser reguliren kann, als das für irgend einen Dampf möglich ist, bietet deshalb ein vortreffliches Mittel, um mit einem einzigen Versuche das Linienspectrum des Herrn Wesendonck in seiner wahren Bedeutung zu erkennen. Füllt man die von mir in meiner Mittheilung über das Aectylenspectrum beschriebene Röhre mit Kohlensäure unter dem Drucke von wenigen Millimetern und lässt dann den Strom durch die ganze Röhre gehen, indem man an dem einen Ende die obere, an dem anderen die untere Electrode benutzt, so kann man in derselben Entladung das Bandenspectrum der Kohlensäure oder die Linien des Herrn Wesendonck sehen. Hebt man den Spalt des Collimatorrohres so hoch, dass nur die obere Hälfte des Rohres von 2 cm Durchmesser vor demselben ist, so sieht man wesentlich nur die Beginne der Kohlenbanden, senkt man den Spalt, sodass man durch die 26 cm lange Schicht des leuchtenden Gases sieht, so erhält man das schön ausgebildete Bandenspectrum. Der Versuch zeigt gerade in sehr hübscher Weise den Einfluss der Dicke der strahlenden Schicht, wie ich ihn bei meiner Theorie der Doppelspectra voraussetze, in seiner vollen Reinheit, da wir hier bei derselben Entladung überall Röhren von gleicher Weite, also auch überall dieselbe Temperatur des Gases haben.

Um das von Herrn Wesendonck dem electrischen Funken zugeschriebene Bandenspectrum in seiner wahren Bedeutung erkennen zu lassen, wird es genügen, folgende Sätze aus meiner bereits erwähnten Abhandlung über die Spectra der kohlehaltigen Gase hervorzuheben. In Pogg. Ann. **144.** p. 494. 1871 beschreibe ich die Spectralerscheinungen der Kohlensäure bei Einschaltung einer Leydener Flasche folgendermassen:

— — „Erst bei einem Funken von 12 mm ist die Wirkung der Flasche continuirlicher. In dem dann erscheinenden Spectrum ist alles Roth und Gelb verschwunden, das Spectrum beginnt im Gelbgrünen bei 63° 8′ 30″. An Stelle der ohne Flasche bei 63° 10′ erscheinenden Cannelirung bildet sich auf schwach beleuchteten Grunde eine Gruppe

Digitized by Google

von 5 äquidistanten hellen, sehr feinen Linien, die erste derselben liegt bei 63° 8′ 30″, die zweite bei 63° 15′. Die erste der Linien scheint auch schon ohne Flasche da zu sein und nur wegen Verdunklung des hellen Hintergrundes deutlicher zu werden; deshalb macht es, wenn die Flasche wirkt, ganz den Eindruck, wie wenn die gelbgrüne Cannelirung um 5′ nach rechts verschoben würde und zerriss. Von da ab ist das Gesichtsfeld dann dunkel bis zu der §. 27 erwähnten grünen Cannelirung, welche ohne Flasche bei 64° 7 beginnt. Wenn die Flasche wirkt, so wird diese Cannelirung um 6′ nach rechts verschoben, sodass dass Gesichtsfeld bis 64° 13′ vollständig dunkel ist. Die Cannelirung zerfällt dann in 4, auf hellem Grunde liegende, je 6′ voneinander entfernte helle Linien, oder wie man es auch auffassen kann, in drei helle, durch scharfe helle Linien getrennte und begrenzte Felder. Weiterhin ist das Gesichtsfeld wieder verdunkelt, die ohne Flasche sichtbare blaue Cannelirung bei 65° 14′ verschwindet vollständig, und es erscheint eine Gruppe von 4 Linien, deren erste bei 65° 36′, deren zweite bei 65° 42′, und deren letzte bei 65° 51′ liegt; die letzte scheint eine Doppellinie zu sein. Die weiterhin im Blau und Violett liegenden hellen Partien verschwinden vollständig, und statt dessen treten an vorher dunklen Stellen sehr wenig helle Linien und Gruppen auf, die nicht zu messen sind.“

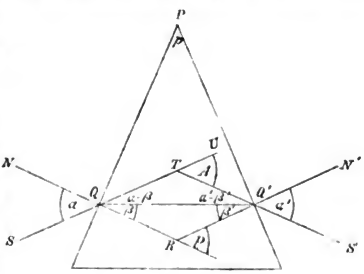
Das ganz analoge Verhalten des Aethylens beschreibe ich am a. O. p. 511 u. 514. Wie man sieht, hat sich Hr. Wesendonck dadurch täuschen lassen, dass die beiden grünen Liniengruppen, welche bei 5,62 und bei 5,16 beginnen, auf einem hellen Hintergrunde liegen. Wie ich dort beschrieben habe, wird bei Anwendung höheren Druckes der ganze Hintergrund des Linienspectrums hell, und wir erhalten schliesslich das unschattirt continuirliche Spectrum, indem die Linie, wie ich schon damals mich ausdrückte, in dem hellen Hintergrunde versinken.

Aachen, den 10. August 1881.

Digitized by Google

XII. *Das Minimum der Ablenkung eines Lichtstrahls im Prisma; von K. H. Schellbach.*

Der Weg des Strahles sei $SQQ'S'$; alles Uebrige ist aus der richtig gezeichneten und bezeichneten Figur verständlich, sodass also der Winkel QTU oder A die Ablenkung des Strahles bezeichnet.



Nimmt man den Durchmesser des um das Dreieck $QQ'R$ beschriebenen Kreises als Maasseinheit an, so ist jede Seite der Sinus des gegenüberliegenden Winkels, daher liefert das Dreieck $QQ'R$ die Gleichung:

$$\sin\beta^2 + 2\sin\beta\sin\beta'\cos p + \sin\beta'^2 = \sin p^2.$$

Es ist aber:

$$\sin\alpha = n\sin\beta \quad \text{und} \quad \sin\alpha' = n\sin\beta',$$

daher sogleich:

$$\sin\alpha^2 + 2\sin\alpha\sin\alpha'\cos p + \sin\alpha'^2 = n^2\sin p^2.$$

Nun ergibt sich leicht:

$$\sin\alpha^2 + \sin\alpha'^2 = 1 - \cos(\alpha+\alpha')\cos(\alpha-\alpha')$$

und:

$$2\sin\alpha\sin\alpha' = \cos(\alpha-\alpha') - \cos(\alpha+\alpha').$$

Setzt man diese Werthe in die letzte Gleichung ein, so findet man sogleich:

$$\big(\cos p + \cos(\alpha-\alpha')\big)\big(\cos p - (\alpha+\alpha')\big) = (n^2-1)\sin p^2,$$

oder:

$$\cos(\alpha+\alpha') = \cos p - \frac{(n^2-1)\sin p^2}{\cos p + \cos(\alpha-\alpha')}.$$

Der Bruch ist für $\alpha = \alpha'$ ein Minimum, also $\cos(\alpha+\alpha')$ ein Maximum, daher $\alpha+\alpha'$ ein Minimum.

Es ist aber $\beta+\beta' = p$ und $\alpha+\alpha' = A+p$. Für $\alpha' = \alpha$, also $\beta' = \beta$ hat man daher:

$$n = \frac{\sin\frac{1}{2}(A+p)}{\sin\frac{1}{2}p}.$$

Digitized by Google

XIII. *Beiträge zur Geschichte der Naturwissenschaften bei den Arabern, VI.;* von *Eilhard Wiedemann.*

Man nimmt meist an, dass die Realität der Alchemie die Verwandlung von unedlen Metallen in edle, von den Orientalen allgemein acceptirt worden sei. Dem ist aber durchaus nicht so. Einige ihrer hervorragendsten Gelehrten waren anderer Ansicht. In seinen Prolegomenen behandelt Ibn Khaldûn, nachdem er die Principien der Alchemie besprochen, folgende Punkte: die Umwandlung der Metalle ist unmöglich, der Stein der Philosophen kann nicht existiren, das Studium der Alchemie ist verderblich. Seine eigenen Anschauungen interessiren uns weniger, wohl aber dass er Avicenna und seine Schule als Gegner der Alchemie aufführt. Während Abû Naṣir al Farâbi, ein älterer Philosoph, annahm, dass alle Metalle zu derselben Gattung gehören und sich nur in den Accidentien unterscheiden, wonach eine Veränderung dieser ineinander möglich wäre, erklärt Avicenna[1]), dass die Metalle sich der Gattung nach unterscheiden und dass ihre specifischen, von Gott erschaffenen Differenzen daher nicht durch chemische Operationen veränderbar sind. Dem hält dann ein anderer hervorragender Alchemist Toġair entgegen, dass die Aufgabe der Alchemie es gar nicht sei, den Metallen diese Differenzen zu ertheilen, sondern sie nur in der Weise zu verändern, dass sie befähigt werden, dieselben aufzunehmen; was durch Vermittelung des Elixirs geschieht. Ausser Avicenna hat sich auch Al Kindi, sein grosser Vorgänger, gegen die Alchemie ausgesprochen; wir kennen wenigstens die Titel folgender Schriften: Offenbarung der Betrügereien der Alchemisten und über die Falschheit der Behauptungen der Alchemisten, die sie als sicher hinstellen und über ihre Betrügereien.

1) Durch diese Nachricht wird auch wohl definitiv bewiesen, dass das lateinisch erhaltene alchemistische Werk, de anima, nur pseudepigraphisch ist. Die handschriftlich erhaltenen und Avicenna zugeschriebenen arabischen Abhandlungen de anima, behandeln, wie sich schon aus den Kapitelüberschriften ergibt, rein philosophische Fragen.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

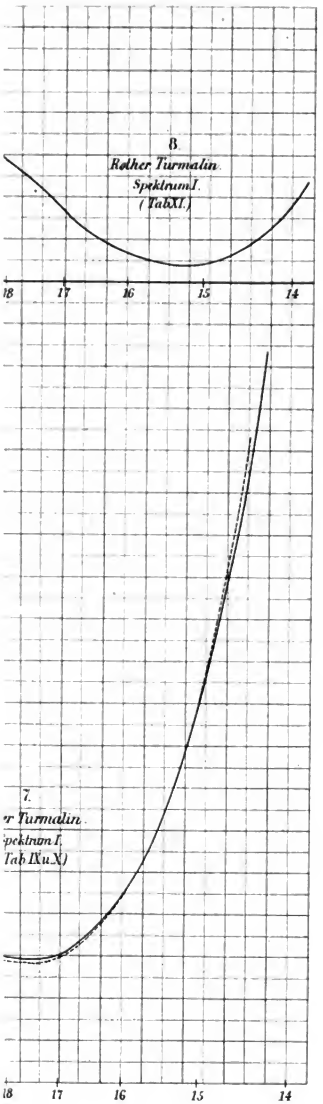


Fig. 2.

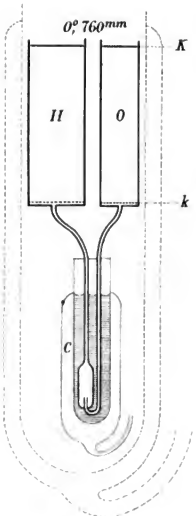
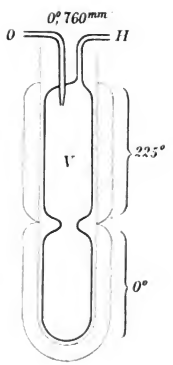


Fig. 3.



Digitized by Google

Digitized by Google

1881. ANNALEN № 11.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND XIV.

I. *Bemerkungen über die Klangfarbe; von Dr. Rudolph Koenig in Paris.*

1) Harmonische Töne und Theiltöne.

Unter den Tönen, in welche sich die von einem vibrirenden Körper ausgehende Klangmasse zerlegen lässt, muss man die harmonischen Töne und die Theiltöne unterscheiden. Letztere entstehen dadurch, dass der Körper gleichzeitig mehrere Schwingungsarten ausführt, welche verschiedenen Tönen zukommen, die er auch einzeln hervorzurufen im Stande ist, während die harmonischen Töne ihren Ursprung in der Zerlegung der von der Pendelbewegung abweichenden Schwingungsform des Körpers bei einem einzigen Schwingungsmodus in einfache Pendelbewegungen haben. Diese Theiltöne und harmonischen Töne unterscheiden sich ihrer Natur nach voneinander dadurch, dass die letzteren die harmonischen Schwingungszahlen stets in absoluter Reinheit geben, die Schwingungszahlen der Theiltöne dagegen in Wirklichkeit sich immer nur mehr oder weniger den ihnen theoretisch zukommenden Werthen nähern, und dieser Unterschied in der Natur beider Gattungen von Tönen lässt sich bei allen tönenden Körpern nachweisen, ihre Theiltöne mögen unharmonisch sein oder theoretisch mit Tönen der harmonischen Reihe zusammenfallen.

Von der absoluten Reinheit der harmonischen Intervalle der Töne, welche die Klänge solcher Körper bilden, die keine Theiltöne hervorbringen, wie z. B. der durchschlagenden Zungen, überzeugt man sich, indem man zwei Unisonogrundtöne um eine Schwebung verstimmt und dann die Schwebungen der Obertöne zählt; man constatirt dann, dass die letzteren in der That genau im Verhältniss der Ordnungs-

Digitized by Google

zahlen dieser Töne an Frequenz zunehmen, und beobachtet man harmonische Töne gleicher Ordnung beim Zusammenklange zweier Unisonogrundtöne mit reiner Stimmung, so findet man diese auch wieder immer im reinen Einklange miteinander; wendet man diese Beobachtungsmethode jedoch bei Theiltönen an, so lässt sie in allen Fällen die erwähnten Abweichungen derselben von den ihnen theoretisch zukommenden Werthen erkennen.

Beispiele für unharmonische Theiltöne findet man bei Stimmgabeln und bei Platten, und bei beiden bemerkt man stets, dass die Theiltöne weder mit dem Grundtone, noch untereinander in einem ganz festen Verhältniss stehen, denn die Theiltöne gleicher Ordnung bei zwei Stimmgabeln, deren Grundtöne im reinen Einklange sind, lassen immer mehr oder weniger schnelle Stösse hören, und hat man die Töne zweier Platten für dieselbe Klangfigur genau im Unisono gestimmt, so findet man die Töne derselben für andere Klangfiguren auch wieder nicht mehr im reinen Einklange.

Theiltöne, welche theoretisch mit harmonischen Tönen zusammenfallen, findet man zuerst bei Orgelpfeifen; aber sowohl bei den offenen wie bei den gedackten Pfeifen weichen sie beträchtlich von den harmonischen Schwingungszahlen ab, indem sie eine mit den Ordnungszahlen der Obertöne progressiv zunehmende Erhöhung über die Töne der harmonischen Reihe erkennen lassen. Schon Wertheim bemerkte, dass man bei der Bestimmung des Grundtones einer Pfeife durch einen ihrer Obertöne immer eine um so grössere Schwingungszahl für diesen erhielte, als man einen höheren Oberton anwendete, und ich selbst fand bei einer offenen Pfeife von 2,33 m Länge und 0,12 m Breite und Tiefe, dass die Erhöhung des achten Theiltones über den achten harmonischen Ton schon beinahe eine ganze Secunde erreichte, sodass er fast mit dem neunten harmonischen Tone zusammenfiel.

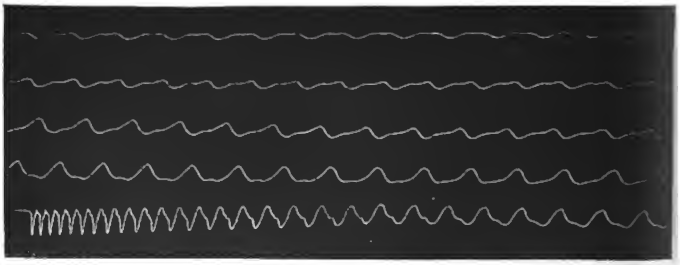
Ferner fallen auch die Theiltöne der Saiten theoretisch mit den harmonischen zusammen, und auch bei diesen lassen sich Abweichungen von der absoluten Reinheit der Intervalle wahrnehmen, welche bei langen, dünnen Metallsaiten allerdings nur sehr gering, und auch ziemlich schwer direct

Digitized by Google

zu beobachten sind. Die Saite durchläuft nämlich fast immer, wenn sie nach der Erregung sich selbst überlassen bleibt, die Bahn einer Ellipse, wodurch Variationen in der Intensität des Tones erzeugt werden, welche die Bestimmung sehr kleiner Tonunterschiede vermittelst der Stösse von Hülfsgabeln fast unmöglich machen, wie auch durch diese Form der Bewegung Beobachtungen mit dem Vibrationsmikroskop sehr erschwert werden. Die Verhältnisse ändern sich jedoch sofort, wenn man mit Saiten zu thun hat, welche den theoretischen Bedingungen einer idealen Saite weniger gut entsprechen, wie dieses z. B. bei den Darmsaiten der musikalischen Instrumente der Fall ist. Wenn man an einer 1 m langen dünnen Stahlsaite etwa in einem Drittel ihrer Länge ein Wachskügelchen von nur ungefähr der Grösse eines Stecknadelkopfes befestigt, reicht diese künstlich bewirkte Unregelmässigkeit in ihrer Structur schon hin, die harmonischen Verhältnisse zwischen ihren Theiltönen beträchtlich zu verstimmen, und stimmt man mit dieser Saite eine andere im Unisono und bringt auf beiden Theiltöne gleicher Ordnung hervor, so hört man diese deutlich miteinander schlagen, wie man umgekehrt auch, wenn man zwei Theiltöne gleicher Ordnung im Unisono gestimmt hat, wieder die Grundtöne nicht mehr im Einklang findet. Die Unregelmässigkeiten in der Form sowohl als auch in der Dichtigkeit der Materie, welche man bei den Darmsaiten vorfindet, sind aber immer weit beträchtlicher, als diese an der Stahlsaite künstlich bewirkte Abweichung von den normalen Verhältnissen, da zwischen den Tönen der beiden Hälften einer Violinsaite oft Unterschiede von einem halben bis zu einem ganzen Tone stattfinden, und man wird daher unbedingt annehmen können, dass im allgemeinen bei den Darmsaiten der musikalischen Instrumente die Theiltöne immer merklich von der Reinheit der harmonischen Intervalle abweichen. Wenn der Grundton einer solchen Saite von einem ihrer Theiltöne begleitet ist, so wird also die Form ihrer Schwingungen eine beständige Umwandlung erfahren müssen, und dieses nimmt man in der That wahr, wenn man in einem solchen Falle die Bewegung der Saite direct auf-

Digitized by Google

zeichnet. Eine solche Aufzeichnung ist in Fig. I wiedergegeben. Sie wurde mit einer Stahlsaite erhalten, in der zugleich der Grundton und die Octave erregt waren, welche Töne hier nur sehr wenig von der absoluten Reinheit des



Figur I.

Intervalles abwichen, jedoch schon in hinreichender Weise, um den allmählichen Wechsel der Phasendifferenz zwischen beiden deutlich zu zeigen. Um die lange Linie, welche diese Aufzeichnung bildete, bequemer in den Text einschalten zu können, ist sie in der Figur in fünf übereinander disponirten Stücken dargestellt worden. Weitere Beispiele für die allmähliche Umwandlung der Schwingungsform bei Saiten, die zwei oder mehrere ihrer Eigentöne zugleich geben, finden sich auch unter den zahlreichen Aufzeichnungen der Schwingungsbewegungen gestrichener Saiten, welche Cl. Neumann veröffentlicht hat.[1])

Wenn aber, wie alle diese Tonschriften zeigen, bei Saiten, welche die Bedingungen einer idealen Saite nicht genügend erfüllen, das gleichzeitige Auftreten des Grundtones und eines oder mehrerer Theiltöne Schwingungsbewegungen hervorruft, welche sich beständig transformiren, so geht hieraus auch hervor, dass, wenn die aufeinander folgenden Schwingungen solcher Saiten keine Veränderungen zeigen, aber ihre Formen von der Sinuscurve abweichen, diese Abweichung nicht eine Folge der Coëxistenz einer Reihe von

1) Cl. Neumann, Wien. Ber. 20. Jan. 1870. Taf. I Fig. 1—4.

Digitized by Google

Theiltönen sein kann, sondern dass die Saite in solchem Falle in ihrer ganzen Länge ohne Unterabtheilungen schwingt.

Im allgemeinen pflegt die Abweichung der Schwingungen eines Körpers, während er nur einen seiner Eigentöne gibt, von der einfachen Pendelbewegung um so grösser zu sein, und sein Klang somit auch aus um so zahlreicheren und stärkeren harmonischen Tönen zu bestehen, als die Amplituden seiner Vibrationen im Verhältniss zu seinem Querschnitt beträchtlicher sind. So kann man die harmonischen Töne bei Stimmgabeln nur wahrnehmen, wenn diese lange und dünne Zinken haben und mit verhältnissmässig weiten Amplituden schwingen, während bei dickarmigen, kurzen Stimmgabeln sie so schwach werden, dass sie sich gar nicht mehr nachweisen lassen. Bei Saiten, wo im Verhältniss zu ihrem Durchmesser die Schwingungen gewöhnlich eine beträchtliche Weite haben, und wenn sie gestrichen werden, auch die Wirkung des Bogens in ihnen eine von der Pendelbewegung sehr abweichende Schwingungsform erzeugt, ist es daher nicht auffallend, dass man fast immer in ihrem Klange zahlreiche und starke harmonische Töne hören kann, welche mit den Theiltönen ebenso wenig zu thun haben als die starken harmonischen Töne, welche man im Klange der durchschlagenden Zunge bemerkt, von irgend welchen Unterabtheilungen der Zungen herrühren. Hiermit ist natürlich nicht gesagt, dass die Schwingungen der Theiltöne nicht auch wirklich die Schwingungen des Grundtons bei Saiten begleiten und somit einen beträchtlichen Bestandtheil ihres Klanges bilden können, und bei der ausserordentlichen Leichtigkeit, mit welcher besonders lange Saiten in Schwingungen mit Unterabtheilungen gerathen, wird dieses sogar sehr oft, vornehmlich wenn die Saiten durch Anschlagen oder Reissen erregt werden, der Fall sein, doch zeigen obige Betrachtungen, dass man eben diese Töne nicht mit den harmonischen, welche aus der Zerlegung in einfache Pendelbewegungen der nur einem Eigenton der Saite zukommenden Schwingungen entstehen, verwechseln müsse, wie es gewöhnlich gethan wird.

Digitized by Google

2) Einfluss der Phasendifferenz der harmonischen Töne auf die Klangfarbe.

Würden Klangfarben nur durch den Zusammenklang von Theiltönen eines vibrirenden Körpers hervorgebracht werden, so hätte man bei ihnen nach dem Einfluss der Phasendifferenz nicht weiter zu fragen, da das charakteristische eines solchen Tongemisches gerade in dem beständigen Wechsel der Phasendifferenz der einzelnen Töne untereinander bestehen möchte. Da jedoch die harmonischen Töne, in welche sich die von einfachen Pendelbewegungen abweichenden Einzelschwingungen zerlegen lassen, durchaus reine Intervalle bilden, so ist die Lage nach dem Einfluss der Phasendifferenz bei diesen Klängen bekanntlich darum von der grössten Wichtigkeit, weil, je nachdem ein solcher Einfluss stattfindet oder nicht, die vor den Untersuchungen von Helmholtz über diesen Gegenstand gewöhnliche Annahme, dass die Klangfarbe von der Form der Schwingungen abhänge, beizubehalten ist, oder dahin abgeändert werden muss, wie Helmholtz es gethan, dass dieselbe Klangfarbe sehr verschiedenen Formen entsprechen kann, wenn nur diese Formen, in einfache pendelartige Schwingungen zerlegt, die gleichen Töne in gleicher Stärke geben.

Schon beim Zusammenklange zweier Unisonotöne, bei denen der Einfluss der Phasendifferenz so bedeutend ist, dass durch ihn die ganze Tonmasse zerstört werden kann, hat man bekanntlich besondere, sorgfältig hergerichtete Dispositionen nöthig, um die Interferenzerscheinungen deutlich hervortreten zu lassen, und wollte man dieselben untersuchen, während man eine grössere Anzahl Unisonotöne, also etwa acht Unisonostimmgabeln zusammenklingen liesse, so würde man sehr wenig deutliche Resultate erhalten. Untersuchungen über den Einfluss der Phasendifferenz beim Zusammenklange einer ganzen Reihe von harmonischen Tönen werden daher noch mehr erfordern, unter den günstigsten Verhältnissen angestellt zu werden, bei denen es möglich ist, die passendsten Fälle der Phasendifferenz zu beobachten, wenn man diesen Einfluss zur deutlichen Erscheinung bringen will. Es ist ferner zu bemerken, dass man die zu unter-

Digitized by Google

suchenden Klangfarben, wenn sie nur wenig von einander verschieden sind, eigentlich immer gleich für eine ganze Reihe von Grundtönen, statt nur für einen einzigen herstellen müsste, wenn das Ohr dieselben einigermassen gut soll beurtheilen können, denn die Fähigkeit des Ohres, kleine Unterschiede in der Klangfarbe wahrzunehmen, existirt meistens nur für den Fall, dass diese Klangfarben von ihm an den Tönen einer ganzen Melodie vernommen werden. Spielt man z. B. eine Melodie in ganz gleicher Weise auf zwei an Güte sehr verschiedenen Geigen, so ist der Unterschied höchst fühlbar, während man ihn bei Angabe nur eines Tones auf denselben beiden Instrumenten oft kaum bemerken kann, und ebenso erscheinen die Unterschiede in der Klangfarbe von Orgelpfeifen, welche alle auf denselben Ton gestimmt sind, aber verschiedenen Registern der Orgel angehören, oft äusserst gering, während diese Register bei der Ausführung von Musikstücken einen sehr merklich verschiedenen Charakter haben. Es findet hier in der Beurtheilung der Klangfarbe also etwas Aehnliches statt, wie bei der Beurtheilung der Tonhöhe schnell verklingender Töne, etwa der Töne der bekannten Holzbrettchen, welche, der Reihe nach auf den Fussboden geworfen, ganz deutlich die Tonleiter hören lassen, während schon ein besonders gut geübtes Ohr dazu gehört, die Tonhöhe eines einzelnen Brettchens zu erkennen.

Dass die Phasendifferenz zwischen den harmonischen Tönen überhaupt einen Einfluss auf die Klangfarbe haben müsse, dafür spricht schon die blosse Thatsache, dass gestörte harmonische Intervalle Stösse hören lassen, ganz abgesehen davon, welchen Ursprung man diesen zuschreiben mag. In der That, während der Schwebungen eines harmonischen Intervalles empfängt das Ohr einen periodisch wechselnden Eindruck, und ein solcher kann beim Zusammenklange zweier harmonischer Töne, die nie einen Stosston erzeugen, nur dadurch hervorgerufen werden, dass entweder beide Töne zugleich an Intensität periodisch zu- und abnehmen, dass sie dieses abwechselnd thun, oder dass nur einer der beiden Töne allein periodisch seine Intensität wechselt. In den letzten beiden Fällen würde also dass Intensitätsverhältniss

Digitized by Google

zwischen beiden Tönen, und folglich auch die Klangfarbe, während einer Schwebung zugleich mit der Phasendifferenz beständig verändert werden, und wäre es ein gleichmässiges Anschwellen und Abnehmen beider Töne, welches die Periodicität des Eindruckes bedingte, so möchte allerdings die Klangfarbe, so lange sie nur aus diesen beiden Tönen bestände, während der ganzen Dauer der Schwebung dieselbe bleiben, sie würde aber dann wieder sofort Umwandlungen erleiden, wenn zu diesen beiden Tönen noch ein anderer hinzuträte, dessen Intensität, während sie Schwebungen ausführten, unverändert bliebe. Helmholtz nennt zwar den während einer Schwebung zwischen zwei nicht ganz rein in der Octave gestimmten Tönen erzeugten Wechsel in der Klangfarbe eine nur „scheinbare Ausnahme“[1]) von der von ihm aufgestellten Regel, dass die Phasendifferenz ohne Einfluss auf die Klangfarbe sei, weil sich „dieser Wechsel auf Veränderung der Tonstärke eines der Töne zurückführen lasse“, wenn jedoch die Klangfarbe gerade durch die harmonischen Töne und ihre relative Intensität bedingt werden soll, und dieses Intensitätsverhältniss durch den Phasenunterschied wirklich geändert wird, so ist auch ihr Einfluss auf die Klangfarbe natürlich ein thatsächlicher und nicht nur ein scheinbarer. Es kann hiernach also die Frage nicht mehr sein, ob die Phasendifferenz der harmonischen Töne überhaupt einen Einfluss auf die Klangfarbe äussere, sondern nur noch, wie gross derselbe unter verschiedenen Umständen sein könne, und wie viel das Ohr davon wahrzunehmen im Stande ist.

Die Anwendung von Stimmgabeln mit Resonanzröhren für diese Experimente ist mit grossen Schwierigkeiten verbunden, da es selbst mit Hülfe der von Helmholtz gegebenen Regel[2]) schwer ist, eine sichere Schätzung der Phasendifferenz der Töne zu machen, welche man durch die Verstimmung der Resonanzröhren hervorruft. Es liegt nämlich dieser Regel die Voraussetzung zu Grunde, dass die Be-

1) Helmholtz, Tonempfindungen **4.** p. 207. 1877.
2) l. c. p. 202.

Digitized by Google

wegung der Stimmgabeln selbst immer durchaus ohne Phasendifferenz stattfindet und auch nicht durch die Resonanzröhren beeinflusst wird, was man jedoch nicht unbedingt annehmen kann. Die Experimente, welche ich hierüber angestellt habe, waren nicht ausgedehnt genug, um das allgemeine Gesetz des Verhaltens einer electrisch bewegten Gabel unter dem Einflusse eines mehr oder weniger verstimmten Resonators so vollständig erkennen zu lassen, als frühere von mir angestellte Versuche die Einwirkung einer resonirenden Luftmasse auf eine freischwingende Gabel gezeigt hatten, sie reichten jedoch aus, im allgemeinen die Existenz einer solchen Einwirkung darzuthun, wie folgendes Beispiel zeigt.

Stimmte eine electrische Gabel $\bar{c}$ (ut_3), während sie durch ein freischwingendes Vibrationsmikroskop c (ut_2), beobachtet wurde, in der absolut reinen Octave mit diesem, wenn die dicht hinter ihr disponirte Resonanzröhre geschlossen war, und wurde diese dann geöffnet, so verringerte sich die Amplitude ihrer Schwingungen plötzlich fast um die Hälfte, und zugleich begann die optische Figur sich zu bewegen, und zwar ziemlich schnell, sodass sie eine halbe Drehung schon in etwa sechs Secunden ausführte, dann immer langsamer, bis sie nach 20 Secunden ungefähr drei Viertel einer Drehung erreicht hatte, worauf sie schliesslich wieder zur Ruhe gelangte. Wurde die Resonanzröhre darauf von neuem geschlossen, so nahmen die Schwingungen der Gabel wieder ihre frühere Amplitude an, ohne dass aber dabei eine ähnliche Drehung der Figur, etwa in entgegengesetzter Richtung, als die vorher beobachtete, bemerkt wurde.

Es läge nun der Gedanke nahe, die Töne der Stimmgabeln ohne Resonatoren direct durch gleichlange Röhrenleitungen zum Ohre zu führen und dann beliebige Phasendifferenzen durch passende Verlängerungen dieser Leitungen herzustellen, wie bei dem bekannten Interferenzapparate; doch abgesehen davon, dass auch diese Röhren unter Umständen wie Resonatoren wirken könnten, empfängt das Ohr am Ende einer solchen Leitung nicht Fortpflanzungswellen, die an ihm vorüberziehen, sondern es bilden sich in der Röhre immer, wenn ihre Länge gleich einer ungeraden Anzahl

Digitized by Google

Viertelwellen ist, stehende Wellen, und das Ohr befindet sich dann in einem Knoten derselben, sodass derselbe Ton in diesen Fällen ausserordentlich viel stärker vernommen wird, als bei den Zwischenstellungen der Auszugsröhre, und man also eine Leitungsröhre nie verlängern kann, ohne auch die Intensität des beobachteten Tones zu verändern. — Um sich hiervon zu überzeugen, hat man nur eine Stimmgabel $\overline{\overline{c}}$ vor einem Ende der ausziehbaren Röhre des schon erwähnten Interferenzapparates zu disponiren und das andere Ende durch einen Kautschukschlauch mit dem Ohre zu verbinden; verlängert man dann die Leitung, so hört man die Stellen grösster Intensität sehr deutlich und sieht, dass die Verlängerung von einer zur anderen etwa 0,32 m beträgt.

Aus diesen Gründen ist bei Untersuchungen über den Einfluss der Phasendifferenz der Obertöne auf die Klangfarbe, der Anwendung von Reihen electrisch bewegter Stimmgabeln in Verbindung mit Resonatoren oder Leitungsröhren die von Wellensirenen bei weitem vorzuziehen.

Bei der Wellensirene wird, wie ich dieses schon in einer früheren Arbeit[1]) beschrieben habe, eine bestimmte Schwingungsbewegung in der Luft dadurch erzeugt, dass eine diese Bewegung darstellende Curve, welche am Rande eines Metallstreifens ausgeschnitten ist, vor einer schmalen Windspalte vorbeigleitet und diese somit nach ihrem Gesetze periodisch verkürzt und verlängert, man kann also einen aus bestimmten harmonischen Tönen bestehenden Klang entweder dadurch erzeugen, dass man die Composition der diesen harmonischen Tönen zukommenden Wellenlinien ausführt und gegen die auf solche Weise entstandene Wellencurve durch die Windspalte bläst, oder indem man gleichzeitig jeden der harmonischen Töne gesondert für sich durch Anblasen einfacher, ihren Schwingungszahlen zukommender Sinuscurven hervorruft.

Bei sämmtlichen Wellenlinien, welche ich für die Untersuchungen vermittelst der ersten Methode construirte, betrug die Länge der Sinusoide des Grundtones 0,84 m, und die

[1]) R. Koenig, Wied. Ann. **12.** p. 335. 1881.

Digitized by Google

aus der Composition der verschiedenen harmonischen Wellenlinien erhaltenen Curven wurden photographisch auf die für die Experimente passende Grösse reducirt. Diese Curven, an den Rändern von Messingstreifen ausgeschnitten, die um Räder befestigt waren, rotirten vor Windspalten, die mit einem sehr grossen Luftreservoir in Verbindung standen und durch Tasten beliebig geöffnet oder geschlossen werden konnten.

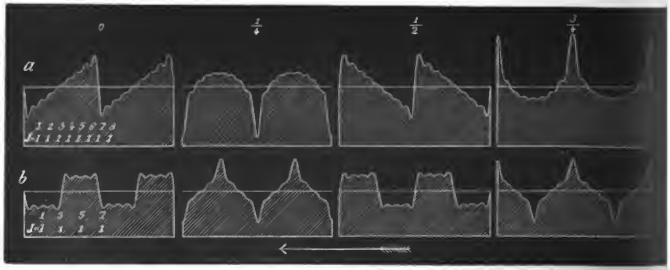
In Fig. II, III und IV enthält jede Horizontallinie in verjüngtem Maassstabe vier Wellencurven, wie sie aus der Composition derselben harmonischen Sinuscurven entstehen, wenn diese alle mit ihren Anfangspunkten, einem Viertel, der Hälfte, und drei Viertel ihrer Wellenlänge zusammenfallen, welche Fälle ich im Folgenden immer kurz mit Phasendifferenz 0, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ und $\frac{3}{4}$ bezeichnen werde. Unter jeder Wellenlinie sind die harmonischen Töne nebst ihren Intensitäten (J) verzeichnet, welche den Sinuscurven entsprechen, aus deren Composition sie entstanden ist. In Fig. III *c*, *d*, bedeutet H die absolute Höhe der componirten Sinuscurven. Alle Curven mussten natürlich immer in der Weise in die Ränder der Metallstreifen eingeschnitten werden, dass ihre Wellenberge in diese wie Thäler einschnitten, und ihre Wellenthäler wie Berge stehen blieben, denn es sind die Einschnitte, welche die Windspalten öffnen und somit die Intensitätsmaxima der Luftwellen erzeugen, während die vorstehenden Spitzen sie verkürzen und somit die Minima bilden. Gibt man hierauf nicht Acht, so kann man sich leicht in der Phasendifferenz um eine halbe Doppelschwingung irren und also z. B. eine Composition harmonischer Sinuscurven mit der Phasendifferenz $\frac{1}{4}$ für die Composition mit der Phasendifferenz $\frac{3}{4}$ halten.

Lässt man vorerst den Grundton nur von seiner Octave gleicher Intensität begleiten, so erhält man bei der Phasendifferenz $\frac{1}{4}$ den stärksten, und bei der Phasendifferenz $\frac{3}{4}$ den schwächsten Klang, während die Klänge bei den Phasendifferenzen 0 und $\frac{1}{2}$ zwischen beiden stehen.

Beim Zusammenklange der ersten acht harmonischen Töne von gleicher Intensität, Fig. II *a*, sind die Unterschiede

Digitized by Google

in der Intensität und der Klangfarbe bei den verschiedenen Phasendifferenzen noch weit beträchtlicher. Die ganze Klangmasse ist am lautesten und schärfsten bei der Phasendifferenz $\frac{1}{4}$, am schwächsten und sanftesten bei der von $\frac{3}{4}$. Zwischen beiden stehen wieder die Klänge mit den Phasendifferenzen 0 und $\frac{1}{2}$.



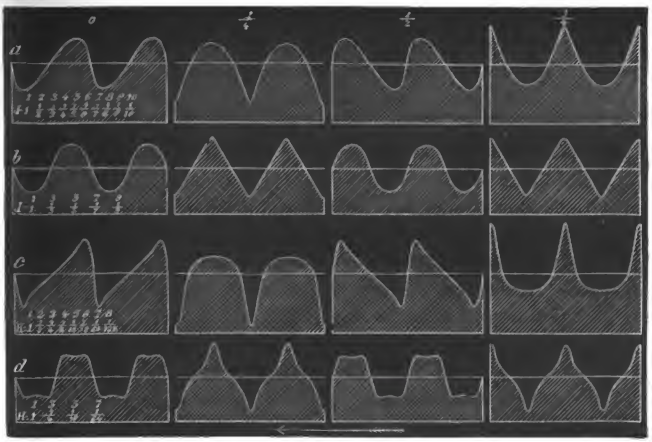
Figur II.

Beim Zusammenklang der Töne 1, 3, 5, 7 gleicher Intensität, Fig. II *b*, ist die Wellenform bei den Phasenunterschieden 0 und $\frac{1}{2}$ dieselbe, und ebenso die bei den Phasendifferenzen von $\frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$. Letztere gibt einen starken, näselnden Klang, wogegen bei den Phasendifferenzen 0 und $\frac{1}{2}$ der Klang äusserst schwach wird, weicher und weniger näselnd erscheint.

Es ist natürlich sehr schwer, eine genaue, deutliche Beschreibung solcher Klangunterschiede zu geben, doch kann man sich mitunter dadurch helfen, dass man die betreffenden Klänge für denselben Grundton mit Vocalen vergleicht, mit denen man ihre Aehnlichkeit leicht auffindet, wenn man sie nachzusingen versucht. So liess sich die aus dem Zusammenklang der vier ungeradzahligen harmonischen Töne entstehende Klangfarbe bei einer gewissen Höhe des Grundtones sehr gut mit einem *ae* vergleichen, welches, wenn keine Phasendifferenz zwischen den Tönen stattfand, mehr nach dem *e* hinneigte, während beim Zusammenfallen aller Viertelwellen in diesem *ae* das *a* mehr hervortretend war.

Digitized by Google

Klangfarben, wie die bisher untersuchten, bei denen alle harmonischen Töne gleiche Intensität mit dem Grundtone haben, dürften in Wirklichkeit wohl kaum von irgend einem tönenden Körper direct erzeugt werden, und hat man solche Klänge für musikalische Zwecke nöthig, so erzeugt man sie daher dadurch, dass man eine ganze Reihe einzeln hervorgebrachter harmonischer Töne zugleich erklingen lässt, wie in den Mixturen der Orgel, sie sind daher nicht Klangfarben im eigentlichen Sinne des Wortes und eher Zusammenklänge zu nennen. Sehr häufig werden dagegen Klänge von vibrirenden Körpern direct hervorgebracht, bei denen die Intensität der harmonischen Töne nach einem bestimmten Gesetze regelmässig abnimmt, so z. B. von Zungenpfeifen ohne Ansatzröhren, von Saiten, die nur mit einem ihrer Eigentöne schwingen, und von sehr dünnarmigen, langen Stimmgabeln.



Figur III.

Die Curven, welche aus der Composition der Sinusoiden entstehen, die einer solchen Reihe von Tönen mit regelmässig abnehmender Intensität entsprechen, gehen immer

Digitized by Google

schliesslich in eine sehr einfache, continuirlich auf- und absteigende Wellenlinie über. Bei der Grösse, in welcher ich meine Curven ausführte, musste ich, im Falle die Intensität der harmonischen Töne im umgekehrten Verhältniss ihrer Ordnungszahlen angenommen wurde, Fig. III*a*, in der Construction bis zum elften Tone gehen, um dieser einfachen Form praktisch so nahe als möglich zu kommen; verringerte ich jedoch die Intensität der harmonischen Töne von einem zum anderen immer um die Hälfte, so wurde die einfache Form praktisch schon beim sechsten Tone erreicht. Die Curve, welche aus dieser letzten Composition entstand, habe ich in Fig. III nicht gegeben, da sie so wenig von der vorhergehenden, Fig. III*a* verschieden ist, dass bei dem kleinen Maassstabe der Unterschied kaum zu bemerken gewesen sein würde.

Auch diese beiden Klänge mit harmonischen Tönen von regelmässig abnehmender Intensität hatten wie die Zusammenklänge harmonischer Töne von gleicher Stärke die lauteste und schärfste Färbung bei der Phasendifferenz $\frac{1}{4}$ und die schwächste und sanfteste bei der Phasendifferenz $\frac{3}{4}$, während die Klangfarben der Phasendifferenzen 0 und $\frac{1}{2}$ sowohl in Bezug auf die Stärke als auch auf die Schärfe zwischen beiden standen.

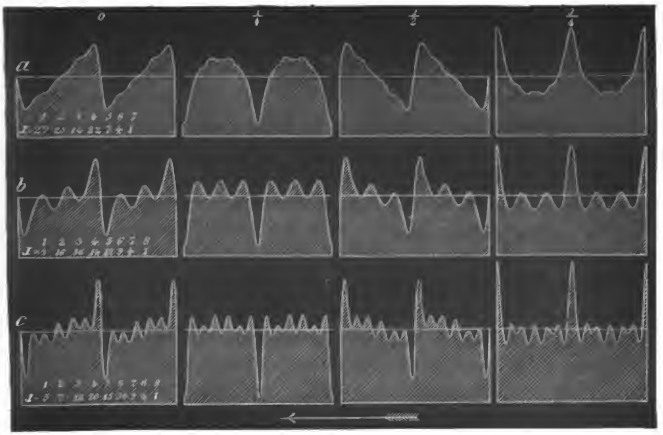
Mit den Wellencurven, Fig. III*c*, welche aus der Composition einer Reihe von acht harmonischen Wellen entstanden sind, deren absolute Höhe sich immer von einer zur anderen um die Hälfte verringert, erhält man wieder ganz ähnliche Resultate wie mit den Curven Fig. III*a*, d. h. die Phasendifferenz $\frac{1}{4}$ erzeugt den stärksten, schärfsten, und die Phasendifferenz $\frac{3}{4}$ den schwächsten, weichsten Klang.

Die zwei allein aus ungeraden harmonischen Tönen zusammengesetzten Klänge, Fig. III*b* und *d*, sind bei der Phasendifferenz $\frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$ beide stärker und schärfer als bei der Phasendifferenz 0 und $\frac{1}{2}$.

Eine dritte Klasse bilden die Klänge, bei welchen die harmonischen Töne nicht regelmässig an Stärke abnehmen, sondern abwechselnd bald schwächer, bald stärker sind. Sie werden gewöhnlich nicht von den vibrirenden Körpern direct

Digitized by Google

hervorgebracht, sondern dadurch, dass einzelne Töne der durch einen vibrirenden Körper erzeugten, an Intensität regelmässig abnehmenden harmonischen Reihe durch die Resonanz anderer Körper verstärkt werden, wie dieses bei Zungenpfeifen der Fall ist, über denen Schallröhren befestigt sind, oder bei der menschlichen Stimme, die, im Kehlkopfe



Figur IV.

erzeugt, durch die Resonanz der Luftmasse in der Mundhöhle modificirt wird. Dieser Art von Klängen entsprechen die Curven Fig. IV *a*, *b* und *c*, bei deren Construction ich für die harmonischen Töne die Intensitäten angenommen hatte, welche sie nach Auerbach bei den Vocalklängen *Ou*, *O*, *A* mit dem Grundtone *c* (ut_2) haben sollen, nämlich für *Ou*, Fig. IV *a*, indem die Intensität der ganzen Tonmasse gleich 100 gesetzt wird, 1 = 27, 2 = 25, 3 = 14, 4 = 22, 5 = 7, 6 = 4, 7 = 1; für *O*, Fig. IV *b*, 1 = 9, 2 = 16, 3 = 36, 4 = 14, 5 = 12, 6 = 9, 7 = 4, 8 = 1, und für *A*, Fig. IV *c*, 1 = 5, 2 = 7, 3 = 12, 4 = 20, 5 = 15, 6 = 30, 7 = 7, 8 = 4, 9 = 1. — Ich untersuchte diese drei Klänge nur bei den Phasendifferenzen 0 und $\frac{1}{4}$, und fand dabei immer die Klänge stärker und schärfer bei

Digitized by Google

der Phasendifferenz $\frac{1}{4}$, als bei der Phasendifferenz 0, doch war der Unterschied nicht in allen drei Fällen gleich gross, sondern am bedeutendsten bei Fig. IV *a* und am geringsten bei Fig. IV *c*.

Beiläufig sei übrigens hier erwähnt, dass diese drei Curven in Bezug auf die Nachahmung der Vocale ungenügende Resultate geben, nur mit Fig. IV *c* erhielt man bei kurzer, stossweiser Hervorbringung des Klanges ein erträglich gutes *A*, jedoch nicht für den Grundton *c*, sondern wenn dieser in die Gegend von *f* (fa_2) und *g* (sol_2) fiel.

Für die Wiederholung dieser Experimente dient am zweckmässigsten ein Apparat mit drei Rädern und sechs Wellencurven, von denen vier die Composition derselben acht harmonischen Töne mit den Phasendifferenzen 0, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ und $\frac{3}{4}$ darstellen, und zwei die Composition der ersten vier ungeraden harmonischen Töne mit den Phasendifferenzen 0 und $\frac{1}{4}$. Man kann dann sowohl den Unterschied in der Klangfarbe beobachten, welcher allein durch die Phasendifferenz bedingt wird, wie auch zwei aus verschiedenen harmonischen Tönen bestehende Klänge miteinander vergleichen. Die sechs Röhren mit den Windspalten zum Anblasen der Curven sind auf einer gemeinsamen Windlade über Schiebern befestigt, welche gestatten, sie nach Belieben zu öffnen und zu schliessen, und es ist unnöthig, für diese Windlade die grossen Dimensionen beizubehalten, welche ihr für die Untersuchungen gegeben waren.

Wie man aus den Figuren II, III und IV ersieht, entstehen aus der Composition einer Reihe harmonischer Sinuscurven in den Wellenlinien oft grosse Steilheiten, und man könnte daher geneigt sein, auf Grund dieses Umstandes anzunehmen, dass die Form der Luftwellen, wie sie durch die hier angewendete Methode erzeugt wurden, nur wenig den Curven entsprach, gegen welche man die Windspalte richtete. Da jedoch die Wellenstreifen keineswegs so dicht vor den Windspalten rotiren, dass sie in Wirklichkeit den Ausfluss der Luft aus diesen hindern könnten, selbst in den Augenblicken, in denen sie mit ihren höchsten Wellenbergen vor ihnen vorübergehen, so dürften die etwaigen Druckverände-

Digitized by Google

rungen in der Luftmasse der Windlade wohl praktisch zu vernachlässigen sein, ganz fällt aber dieser Einwand gegen die Genauigkeit der Methode fort, wenn man die Klänge, welche man den Untersuchungen unterwirft, aus einzeln hervorgebrachten harmonischen einfachen Tönen bildet, die durch das Anblasen von Sinuscurven erzeugt werden.

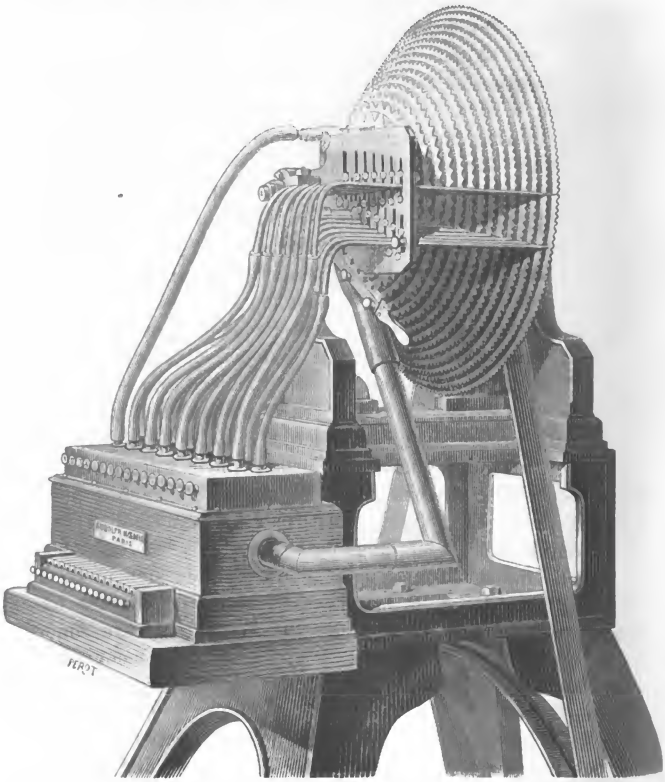
Der erste Apparat, welchen ich nach diesem Principe mit sechszehn einfachen Tönen für Untersuchungen über die Klangfarbe in den Jahren 1867 und 1868 construirte, war bestimmt, durch ein Uhrwerk getrieben zu werden, und es musste daher der rotirende Theil, der in einem Cylindermantel bestand, in welchem sich die Oeffnungen befanden, deren Ränder aus Sinuscurven gebildet waren, möglichst leicht, also in Aluminium ausgeführt werden. Bei dem neuen Apparate ist diese Leichtigkeit einer grösseren Solidität geopfert worden. Er ist in Fig. V ohne das Fussgestell mit dem Schwungrade, der Kurbel und dem Pedal dargestellt.

Die Sinuscurven, welche die ersten sechszehn harmonischen Töne darstellen, sind an den Rändern von sechszehn Messingringen ausgeschnitten, deren Diameter vom ersten bis zum letzten progressiv grösser werden, und welche in einer gewissen Entfernung hintereinander auf einem stufenförmigen Kegel von Gusseisen befestigt sind, der auf einer Axe sitzt. Beim Rotiren gehen diese Sinuscurven an Windspalten vorüber, durch welche sie angeblasen werden. Es entstehen hierdurch einfache Töne, so lange die Spalten sich in ihrer ursprünglichen Lage, d. h. in der Richtung des Radius befinden, oder Klänge, bei denen die Grundtöne von einer Reihe regelmässig an Intensität abnehmender harmonischer Töne begleitet sind, wenn man diesen Spalten eine schräge Stellung gibt.

Die Windröhren sind auf einer Platte montirt, auf welcher sie in concentrirten Spalten verschoben werden können, um die Herstellung beliebiger Phasendifferenzen zwischen den einzelnen Tönen zu gestatten. Diese Verschiebungen werden vermittelst kammartig ausgeschnittener Platten bewirkt, welche man auf einem um die Axe des Apparates drehbaren Hebelarme befestigt, und gegen deren Zähne die

Digitized by Google

Windröhren durch Kautschukbänder gedrückt werden. Bewegt man diesen Hebelarm aufwärts bis zu einer bestimmten Höhe, so hebt man dabei sämmtliche Windspalten in die durch die Form des Kammes vorher bestimmte Lage.



Figur V.

Die Windröhren stehen durch Kautschukschläuche, welche ihre Verschiebungen nicht hindern, mit einer Windlade in Verbindung, und der Wind, welcher durch Niederdrücken

Digitized by Google

der Tasten in die Röhren getrieben wird, geht auf seinem Wege in der Windlade durch Löcher, die man durch Schieber mehr oder weniger schliessen kann, um somit seine Intensität und also auch die der Töne beliebig zu reguliren.

Um dem Grundtone mehr Kraft zu geben, der, durch eine einzige Spalte angeblasen, wegen seiner Tiefe verhältnissmässig nur schwach ist, kann man den Wind gegen seine Sinuscurven nicht allein durch eine Windspalte blasen lassen, welche wie die aller anderen Töne angeordnet ist, sondern auch noch durch vier Windröhren, die auf einem gemeinsamen Windkasten stehen, welcher direct durch eine Röhre mit der Windlade in Verbindung steht.

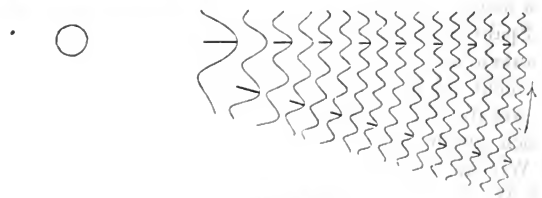
Man erhält Töne, welche von der Reinheit der harmonischen Intervalle abweichen, um Theiltöne nachzuahmen, indem man Windröhren auf einem um die Axe des Apparates drehbaren Hebelarme befestigt und diesen in der Richtung der Rotationsbewegung der Sinuscurve bewegt, wenn man die Töne der Curven, gegen welche man bläst, vertiefen will, oder ihn eine entgegengesetzte Bewegung machen lässt, wenn man diese Töne zu erhöhen wünscht.

Der Apparat ist auf einem starken Gestelle von Gusseisen montirt und wird durch ein Schwungrad in Bewegung gesetzt, welches entweder mit der Hand vermittelst einer Kurbel oder mit dem Fusse durch ein Pedal gedreht wird. Man fängt damit an, dasselbe erst ganz langsam mit der Hand in Bewegung zu setzen, worauf man dann die Rotationsgeschwindigkeit allmählich so lange vergrössert, bis die Töne die gewünschte Höhe erreicht haben. Diese Geschwindigkeit kann man dann sehr leicht mit dem Pedal unterhalten, und es gelingt sogar, sie recht constant zu bewahren, Dank der beträchtlichen Masse des Kegels von Gusseisen. Natürlich könnte man auch jede andere Triebkraft anwenden, um den Apparat in Bewegung zu setzen.

Fig. VI zeigt die ursprüngliche Disposition der Luftspalten auf zwei Radien vor den Sinuscurven der geradzahligen und der ungeradzahligen Töne. Ist der Kegel so gestellt, dass sich vor der immer unverändert fest bleibenden Spalte des ersten Tones ein Gipfel der Sinuscurve

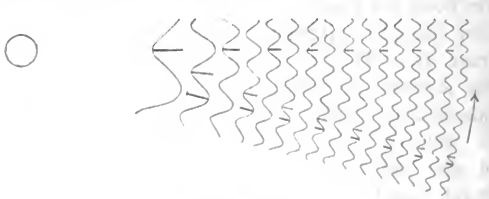
Digitized by Google

befindet, so liegen zugleich auch alle anderen Spalten vor Wellengipfeln und werden also im selben Augenblicke geschlossen werden, sodass alle ihre Töne mit $\frac{1}{4}$ ihrer Wellenlänge zusammenfallen.



Figur VI.

Will man die Compressionsmaxima aller Töne zusammenfallen lassen, so dreht man zu diesem Zwecke den Kegel, bis die Spalte des ersten Tones vor einem Wellenthale der ausgeschnittenen Curve zu stehen kommt; die Spalten der



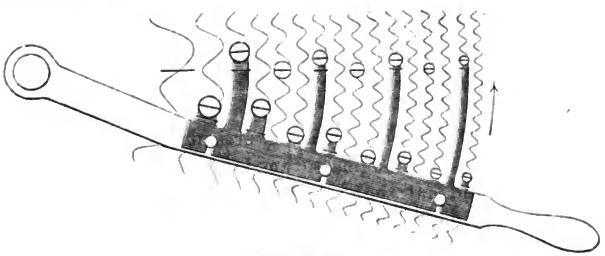
Figur VII.

ungeraden Töne befinden sich dann auch alle vor Wellenthälern ihrer Curven und werden also zugleich mit der Spalte des Grundtones geöffnet, die unverrückten geradzahligen Spalten befinden sich dagegen im selben Augenblicke vor Wellengipfeln ihrer Curven und werden folglich geschlossen, sie müssen also jede um eine halbe Curvenlänge, nach den punktirten Stellen Fig. VII, verschoben werden. Ist dies geschehen, so fallen dann alle Töne mit $\frac{1}{4}$ ihrer Wellenlänge zusammen.

Sollen alle Töne ohne Phasendifferenz zusammenklingen, und hat man die erste Spalte vor den Anfangspunkt ihrer Wellencurve gestellt, so befinden sich von den anderen

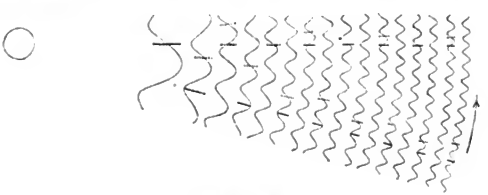
Digitized by Google

Spalten nur noch die 5., 9. und 13. von selbst in der ihnen zukommenden Lage, und alle anderen müssen nach den punktirten Stellen verschoben werden, wie Fig. VIII zeigt, auf der auch der hierzu dienende Kamm mit dem Hebelarme dargestellt ist.



Figur VIII.

Würde man die Rotationsrichtung der Curven umkehren, so erhielte man bei derselben Stellung der Spalten den Zusammenklang der Töne bei der Phasendifferenz $\frac{1}{2}$; um jedoch die Klangfarbe desselben Zusammenklanges bei den Phasendifferenzen 0 und $\frac{1}{2}$ bequem vergleichen zu können, müssen die Spalten sich von der vorhergehenden Disposition auch noch nach den Fig. IX angezeichneten Stellen verschieben lassen.



Figur IX.

Für die ungeraden Spalten sind diese dieselben wie bei der Phasendifferenz 0, und es erfordern daher nur die Spalten der geraden Töne eine Verrückung, welche hier für die Spalten 8, 12 und 16 um die Länge einer ganzen Wellencurve grösser angegeben ist, als nöthig gewesen wäre, wenn

Digitized by Google

man sie aus ihrer ursprünglichen Lage nur bis zu den nächst gelegenen, der erforderten Bedingung entsprechenden Punkten hätte verschieben wollen. Stellt man aber die Spalten erst für die Phasendifferenz 0 ein, indem man den Kamm von Fig. VIII auf der Platte, welche alle Windröhren trägt, befestigt, so werden diese ersten Punkte der drei angegebenen Curven durch ihn verdeckt, und man könnte folglich nicht vermittelst eines auf dem Hebelarme für die Phasendifferenz $\frac{1}{4}$ angebrachten Kammes die betreffenden Spalten an sie hinschieben.

Fügt man zu dem Grundton erst nur noch die Octave hinzu, so ist die Klangmasse am lautesten bei der Phasendifferenz $\frac{1}{4}$, und hat zugleich in ihrem Charakter etwas Tieferes, als ob in ihr der Grundton mehr vorherrschend wäre, sie ist am schwächsten bei der Phasendifferenz $\frac{3}{4}$. Achtet man nur auf die Octave, während man den Wechsel in der Phasendifferenz ausführt, so scheint dieselbe bei den Phasendifferenzen $\frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$ ungefähr gleich stark zu sein, jedoch sehr merklich schwächer zwischen beiden.

Klänge, welche nur aus Tönen der ungeradzahligen harmonischen Reihe bestehen, deren Intensitäten sein mögen, welche sie wollen, sind bei den Phasendifferenzen $\frac{3}{4}$ und $\frac{1}{4}$ immer lauter und schärfer, als bei den Phasendifferenzen 0 und $\frac{1}{2}$, lassen jedoch unter sich nicht den geringsten Unterschied wahrnehmen, wie auch die Klänge bei 0 und $\frac{1}{2}$ unter sich identisch sind. An und für sich ist dieses allerdings ein selbstverständliches Resultat, da in diesen Fällen die aus der Composition aller Töne entstehenden Wellencurven durchaus gleich sind, wie die Figuren II *b*, III *b*, *d* zeigen, es hat aber hier seine Wichtigkeit als eine Probe für die Zuverlässigkeit der Leistungen des angewendeten Apparates.

Klänge aus harmonischen Tönen zusammengesetzt, welche sowohl der gerad-, als der ungeradzahligen Reihe angehören, sind bei der Phasendifferenz $\frac{3}{4}$ am schwächsten und bei der Phasendifferenz $\frac{1}{4}$ am stärksten und schärfsten, und dies stimmt mit den Resultaten überein, die das Anblasen von Curven ergeben hatte, welche die ganzen Klänge darstellten.

Die Klänge bei den Phasendifferenzen 0 und $\frac{1}{2}$, welche

Digitized by Google

in Bezug auf die Intensität, als auch auf die Schärfe zwischen den Klängen mit den Phasendifferenzen $\frac{3}{4}$ und $\frac{1}{4}$ liegen, scheinen untereinander auch nicht ganz gleich zu sein, wie man dieses eigentlich erwarten sollte, da sie durch dieselbe Curve dargestellt werden, welche nur nach verschiedenen Richtungen liegt (Fig. II, III und IV). Bei den Experimenten, bei welchen die den ganzen Klang darstellenden Curven angeblasen wurden, schien mir dieser Unterschied zweifelhaft zu sein, und was ich davon bemerkte, glaubte ich irgend welcher Unvollkommenheit des angewendeten Apparates zuschreiben zu können; doch liessen unter den sehr zahlreichen, aus einzelnen Tönen zusammengesetzten Klänge, welche ich beobachtete, beim plötzlichen Phasenwechsel von 0 zu $\frac{1}{4}$ viele einen recht merklichen Unterschied vernehmen, welcher nicht einem Fehler des Apparates zugeschrieben werden konnte; denn entfernte ich aus dem Klange auf einmal alle geraden Töne und wiederholte mit dem neuen, nur noch aus ungeraden Tönen bestehenden Klange dasselbe Experiment, so war ein solcher Unterschied nie mehr zu spüren. Darnach scheint in der That die Wirkung auf das Ohr eine andere zu sein, wenn in den Luftwellen ein sehr plötzlich erzeugtes Compressionsmaximum allmählich abnimmt, oder wenn die Compression erst allmählich bis zu diesem Maximum zunimmt und dann sehr plötzlich wieder verschwindet.

Dieses Ergebniss hat jedoch nöthig, noch weiter an verschiedenen, in ihrer Composition genau bestimmten Klängen geprüft zu werden; ganz bestimmt geht dagegen aus allen vorstehenden Untersuchungen folgendes Gesetz hervor:

Die Composition einer Anzahl harmonischer Töne, welche sowohl der gerad-, als auch der ungeradzahligen Reihe angehören, erzeugt, ganz unabhängig von der relativen Intensität dieser Töne, immer den stärksten und schärfsten Klang bei der Phasencoincidenz von $\frac{1}{4}$ ihrer Wellenlängen, den schwächsten und sanftesten bei der Phasencoincidenz von $\frac{3}{4}$ ihrer Wellenlängen, und die Klänge bei den Phasendifferenzen 0 und $\frac{1}{2}$ stehen sowohl, was ihre Intensität, als auch was ihre Schärfe anlangt, immer zwischen beiden.

Digitized by Google

Die Composition einer Anzahl harmonischer Töne, welche nur der ungeradzahligen Reihe angehören, gibt bei den Phasendifferenzen $\frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$ einen gleichen Klang, und ebenso einen gleichen Klang bei den Phasendifferenzen 0 und $\frac{1}{2}$, der Klang bei den Phasendifferenzen $\frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$ ist aber stärker und schärfer, als der bei den Phasendifferenzen 0 und $\frac{1}{2}$.

Wenn demnach auch wirklich die Klangfarbe hauptsächlich durch die Anzahl und die relative Intensität der harmonischen Töne bedingt wird, in welche sie sich zerlegen lässt, so ist der Einfluss der Phasendifferenz zwischen diesen harmonischen Tönen auf dieselbe doch keineswegs so gering, dass er ganz zu vernachlässigen wäre. — Man wird ungefähr sagen können, wenn der Wechsel in der Anzahl und relativen Intensität der harmonischen Töne Verschiedenheiten in der Klangfarbe hervorruft, wie sie an Instrumenten bemerkt werden können, welche verschiedenen Familien angehören, oder wie sie bei der menschlichen Stimme als verschiedene Vocale gehört werden, so ist doch der Wechsel in der Phasendifferenz zwischen diesen harmonischen Tönen noch immer im Stande, mindestens so grosse Unterschiede in der Klangfarbe hervorzurufen als verschiedene Instrumente derselben Gattung, und gleiche Vocale, von verschiedenen Stimmen gesungen, erkennen lassen.

Ich glaube, dass die blosse Beschreibung des Fig. V dargestellten Apparates, der mir bei vorstehenden Untersuchungen gedient hat, ausreichen wird, um erkennen zu lassen, dass derselbe auch für viele andere Experimente, vornehmlich aber für die künstliche Nachahmung von Klangfarben durch den Zusammenklang einfacher harmonischer Töne und Theiltöne geeignet ist. Man gebietet mit demselben in der That über sechszehn harmonische einfache Töne für jeden beliebigen Grundton, von denen jeder sich sofort in einen Klang mit regelmässig an Stärke abnehmenden Obertönen umwandeln lässt. Man kann ausserdem die Intensität jedes dieser Töne nach Belieben reguliren und zwischen allen Tönen jeden gewünschten Gangunterschied herstellen. Es ist schliesslich bis zu einem gewissen Grade

Digitized by Google

auch möglich, jeden dieser rein harmonischen Töne in einen etwas verstimmten oder selbst in einen unharmonischen Ton zu verwandeln, wie dies für die Composition von Tonmassen nothwendig ist, in denen unharmonische oder nicht ganz rein harmonische Theiltöne enthalten sind.

Indem ich mit dem Apparate ganz willkürlich die verschiedensten Tongemische bildete, erhielt ich öfters den Vocalen sehr ähnliche Klänge, doch hatten bis jetzt meine genaueren Untersuchungen über die Klangfarbe nur den oben erörterten Einfluss der Phasendifferenz der harmonischen Töne auf dieselbe zum Gegenstande.

Paris, Juli 1881.

II. *Ueber die Vergleichung der Ergebnisse calorimetrischer Messungen*[1]*; von Carl v. Than.*

Seit mehreren Jahren mit der Vervollkommnung der calorimetrischen Methode von Bunsen beschäftigt, habe ich sehr oft die Nothwendigkeit einer sicheren Vergleichung der Ergebnisse derselben mit denen des Wassercalorimeters empfunden. Um diese Vergleichung zu ermöglichen, muss vor allem der Begriff der Wärmeeinheit festgestellt sein. Man definirt diese Einheit gewöhnlich als jene Wärmemenge, welche die Temperatur der Masseneinheit des Wassers von 0 auf 1° erhöht. Bei der Messung der Wärmemengen mittelst des Wassercalorimeters misst man aber in Wirklichkeit die Wärmemengen in den Intervallen zwischen 6 und 25° am häufigsten um 15° herum. Dies setzt stillschweigend voraus, dass die spec. Wärme des Wassers bei den genann-

1) Dieser Aufsatz ist der ungarischen Academie der Wissenschaften in der Sitzung vom 20. Juni angemeldet und wird mit Genehmigung derselben erst im nächsten Herbst der genannten Academie ausführlich vorgelegt.

Digitized by Google

ten höheren Temperaturen denselben Werth wie bei 0° hat. Die spec. Wärme des Wassers bei 0° ist aber so gut wie unbekannt, nachdem die neueren Untersuchungen ganz ausser Zweifel gestellt haben, dass die spec. Wärme des Wassers ähnlich wie die anderer Flüssigkeiten mit der Temperatur nicht unerheblich veränderlich ist. Zufolge dieses Umstandes ist eigentlich die factische Wärmeeinheit die mittlere spec. Wärme des Wassers zwischen den oben genannten Grenzen. Da diese auch innerhalb dieser engen Grenzen sicher, obwohl unerheblich veränderlich ist, so muss man gestehen, dass der factischen Einheit gerade die nothwendigsten Attribute einer bestimmten Einheit, nämlich die Unveränderlichkeit und die sichere Bestimmbarkeit abgehen. Aus ähnlichen Erwägungen habe ich vorläufig zur Einheit, wenigstens für die Angaben des Bunsen'schen Eiscalorimeters, die „Eiscalorie" vorgeschlagen, welche alle Vorzüge, die man von einer Einheit billigerweise verlangen kann, vereinigt. Allein um diese Einheit mit der Wassercalorie vergleichen zu können, müsste vor allem die latente Schmelzwärme des Wassers, in der gewöhnlichen Wärmeeinheit ausgedrückt, sehr genau bekannt sein. Da dies leider gar nicht der Fall ist, war eine sichere Vergleichung der Angaben der Eis- und Wassercalorimeter bisher eigentlich unmöglich. Um diesem grossen Uebelstande abzuhelfen; welcher der allgemeinen Anwendung der vorzüglichsten aller calorimetrischen Methoden im Wege stand, habe ich einige Versuche angestellt, durch welche ich diesen Zweck, wie ich glaube, ziemlich sicher erreicht habe.

Ich suchte mit möglichster Genauigkeit jene Quecksilbermenge zu bestimmen, welche durch das Eiscalorimeter eingesogen wird, wenn man ein gewogenes Stück reinen Silbers, das bis zum Siedepunkte des Wassers erhitzt ist, in dasselbe bringt. Die spec. Wärme des Silbers zwischen 100 und 8,5 bis 13° C. ist von Regnault mit Hülfe des Wassercalorimeters sehr genau bestimmt worden. Es lässt sich daher aus den oben erwähnten Bestimmungen mit Hülfe der Ergebnisse der Regnault'schen Versuche sehr einfach die Quecksilbermenge berechnen, welche der factisch gebrauchten Wärmeeinheit entspricht. Ist man im Besitze dieses

Digitized by Google

Werthes, so ist man im Stande, die Ergebnisse des Eiscalorimeters in gewöhnlichen Wärmeeinheiten oder umgekehrt mit dem Grade der Genauigkeit auszudrücken, mit welcher man die fragliche Quecksilbermenge bestimmt hat. Ich entschied mich zur Erreichung dieses Zweckes für die Wahl des Silbers hauptsächlich aus folgenden Gründen. Vor allem, weil dasselbe am leichtesten chemisch rein zu erhalten ist; ausserdem besitzt dasselbe, geschmolzen, einen stabilen molecularen Zustand, sodass ich voraussetzen konnte, dasselbe würde am meisten mit dem Materiale, welches Regnault zu seinen Versuchen benutzte, seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften nach übereinstimmen. Das Silber ist ferner einer der besten Wärmeleiter, und ist schon aus diesem Grunde anzunehmen, dass dasselbe wegen der sehr raschen Ausgleichung der Temperatur im Wassercalorimeter eines der Metalle sein muss, deren specifische Wärme durch Regnault's classische Beobachtungen am genauesten gemessen worden ist.

Das zu den Beobachtungen verwendete Silber wurde durch electrolytische Reduction aus frisch gefälltem, ganz reinem Chlorsilber in einer grossen Platinschale dargestellt. Die Schale diente als negativer Pol, während den positiven ein Stab aus reinem Zink bildete. Unter dem mit Salzsäure angesäuerten Wasser waren die beiden Pole durch ein Diaphragma von Pergamentpapier getrennt. Nach der Reduction und dem vollkommenen Auswaschen des reducirten Silbers wurde dasselbe mittelst des Knallgasgebläses auf reiner Kohle zu einem runden Klumpen geschmolzen. In einer kleinen, flachgeschlagenen Erhöhung des Klumpens wurde tangential ein rundes Loch gebohrt, das ganze an der Oberfläche glatt polirt und mit einem kleinen silbernen Haken aus demselben Material versehen. Die chemische Untersuchung ergab nicht die geringste nachweisbare Menge der Verunreinigung durch fremde Metalle. Das Gewicht des Silberstückes wurde nach der Methode der Doppelwägung vor den Versuchen und nach der Beendigung derselben sorgfältig bestimmt. Dieses Gewicht betrug, auf den luftleeren Raum bezogen:

Digitized by Google

am Anfange der Versuche 21,28739 g
nach Beendigung derselben 21,28703 „
im Mittel 21,28721 g

welche Zahl bei den später folgenden Berechnungen verwendet worden ist.

Der Erhitzungsapparat Fig. 1 Taf. IV war sehr einfach und dem Principe nach dem von Regnault benutzten ähnlich.[1]) Er bestand aus einer 2 cm weiten und etwa 40 cm langen, an beiden Enden offenen Glasröhre *a*, welche mit einer an den Enden verjüngten weiteren Röhre *b* von etwa 4 cm Durchmesser umgeben war. Die beiden verjüngten Enden dieser Umhüllungsröhre waren mit Hülfe von Kautschukröhren nach Art der Liebig'schen Kühler durch Bindfaden luftdicht verbunden. Nahe am oberen Ende der Umhüllungsröhre bei *c* leitete man beim Gebrauche des Apparates aus einem Kolben durch ein langes Kautschukrohr Wasserdampf in den Zwischenraum der beiden Röhren. Das condensirte Wasser, sowie der Ueberschuss des Dampfes sind am unteren Ende bei *d* durch ein angebundenes weites Kautschukrohr abgeführt worden. Am oberen Ende des inneren durchlaufenden Glasrohres war in einem gut schliessenden Korke ein über 20 Jahre altes Normalthermometer von Geissler so eingesteckt, dass die letzten Zehntel des 100. Grades über dem Korke mit einem Fernrohr noch deutlich abzulesen waren. Neben dem Thermometer befand sich im Korke noch ein sehr dünnes, etwas seitlich gebogenes Glasröhrchen *e*, in welches das Ende eines glatten Fadens mittelst eines kleinen Stöpsels eingeklemmt war. Das andere Ende dieses Fadens war am Thermometer angebunden. Mit diesem Faden war die Silberkugel *f* während des Erhitzens aufgehängt. Zur Isolirung gegen Wärmeverluste war der ganze Apparat mit einer dicken Lage von feiner Baumwolle *g* sorgfältig umgeben und endlich zur Abhaltung der Strahlung mit einem Mantel aus glänzendem Pappendeckel *h* versehen. Man erhitzte nun den Kolben und leitete 1 bis $1^1/_2$ Stunden lang einen gleichmässigen, nicht zu raschen Dampf-

1) Regnault, Ann. de chim. et de phys. **73.** p. 20. 1840.

Digitized by Google

strom durch den Erhitzungsapparat und beobachtete in Intervallen von etwa fünf Minuten den Stand des Thermometers. Nachdem die Temperatur längere Zeit, meistens 20 bis 30′, bis auf 0,01° constant war, brachte man den ganzen Erhitzungsapparat, ohne den Dampfstrom zu unterbrechen, senkrecht über die Mündung des Eiscalorimeters. In diesem Momente entfernte ein Gehülfe den Kork *i* von dem unteren Ende des Erhitzungsapparates. Zu gleicher Zeit öffnete man den oberen kleinen Stöpsel, machte dadurch den eingeklemmten Faden frei und veranlasste so, dass die Silberkugel in wenigen Augenblicken, ohne irgend einen Wärmeverlust zu erleiden, in das Calorimeter hineinfiel. Während dieser Operationen ist es unbedingt nöthig, dass die ganze Oberfläche des Schnees im Eisschranke durch eine Bretterwand bedeckt wird, welche nur über der Mündung des Calorimeters eine Oeffnung hat. Ohne diese Vorsicht ist es beinahe unvermeidlich, dass der ganze Erhitzungsapparat, namentlich aber das Silber, durch Strahlung etwas Wärme verliert.

Das Thermometer im Erhitzungsapparate diente blos dazu, um sich zu überzeugen, dass der innere Ranm schon längere Zeit eine völlig constante Temperatur angenommen hatte. Die genaue Bestimmung der Temperatur des erhitzten Silbers, welche das wichtigste Element bei diesen Messungen war, geschah auf folgende Weise. Das grosse Manometer, dessen Einrichtung ich[1]) beschrieben habe, ist durch Oeffnung der entsprechenden Hähne in ein Barometer verwandelt worden. Nachdem die ganze Quecksilbersäule in lebhafte Schwingungen versetzt worden war, wurde in dem Momente, wo die Silberkugel in das Calorimeter hineingeworfen war, einer der unteren Hähne geschlossen und so der Stand des Barometers fixirt. Dann wurde die Höhe der Quecksilbersäule, nachdem die Temperatur derselben vor und nach dem Ablesen bestimmt worden, mit allen am angeführten Orte beschriebenen Vorsichtsmaassregeln bis auf 0,02 mm genau gemessen. Aus dem reducirten Barometerstande wurde dann die Siedetemperatur des Wassers berech-

1) C. v. Than, Wied. Ann. **13.** p. 93—95. 1881.

Digitized by Google

net. Die calorimetrische Messung der von der Silberkugel abgegebenen Wärmemenge geschah in dem mit dem Thermostaten combinirten Eiscalorimeter genau in derselben Weise, wie früher die der Verbrennungswärme des Knallgases. Alle Wägungen des eingesogenen Quecksilbers, wie auch die bei dem Gange des Calorimeters, sind auf den luftleeren Raum reducirt worden. Um möglichst genaue Resultate zu erhalten, hat man ausser dem Angeführten hauptsächlich darauf zu achten, dass die Silberkugel möglichst trocken angewendet werde, ferner dass der Dampfstrom im Erhitzungsapparate continuirlich, aber nicht zu heftig ist, namentlich aber, dass die Kugel mindestens $1-1^1/_2$ Stunden lang erhitzt werde, und das Hineinwerfen möglichst schnell und ohne Wärmeverlust erfolge. Damit die Silberkugel das Calorimeter beim Hineinwerfen nicht beschädige und nicht ganz auf den Boden desselben zu liegen komme, war in die Eprouvette des Calorimeters eine 3—4 cm hohe Spirale aus starkem Silberdraht hineingestellt, welche am oberen Ende einen kleinen Korb aus Platindraht trug, in den die Kugel hineinfiel. Zur vollständigen Ausgleichung der Temperatur musste die Silberkugel, wie ich mich durch besondere Versuche überzeugte, mindestens $1^1/_2$ Stunden lang im Calorimeter verweilen. Alle Rechnungen wurden dreimal revidirt. Die Ergebnisse von sieben gut gelungenen, mit allen Vorsichtsmaassregeln ausgeführten Beobachtungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Hier bedeutet t_1 die Temperatur des Barometers, b_1 den unmittelbar beobachteten, b den auf 0^0 reducirten Barometerstand, t_{11} die direct am Thermometer beobachtete Temperatur, t die aus dem Barometerstande berechnete Temperatur des Silbers, v und n den Gang des Calorimeters vor und nach dem Versuche, d. h. die Aenderung des Gewichtes der Quecksilbergefässe in Milligrammen pro Minute, wobei + ein Gefrieren, — ein Schmelzen im Calorimeter anzeigt. h_1 bedeutet endlich die gesammte eingesogene Quecksilbermenge, während h die 100 Graden entsprechende Quecksilbermenge in Milligrammen zeigt.

Digitized by Google

	t_1	b_1	b	t_{11}	t	v	n	h_1	h
I	20,68°	750,88	748,07	99,63°	99,562°	+0,07069	+0,08650	1848,38	1856,512
II	21,57°	749,32	746,49	99,56°	99,500°	+0,12014	+0,12812	1847,68	1856,960
III	20,89°	749,83	747,08	99,59°	99,523°	+0,07123	+0,09267	1843,13	1851,964
IV	21,12°	746,82	744,05	99,48°	99,412°	−0,21453	−0,19092	1844,91	1855,822
V	20,80°	748,34	745,61	99,51°	99,464°	−0,28625	−0,18917	1844,91	1854,852
VI	21,72°	749,05	746,20	99,57°	99,488°	−0,06817	−0,06133	1845,67	1855,170
VII	20,29°	755,70	753,00	99,81°	99,740°	—[1]	−0,07400	1850,57	1855,394
								Mittel	1855,237

Wie man sieht, beträgt die grösste Abweichung vom Mittel etwa 0,1 %. Dieses Resultat zeigt also, dass, wenn die bei den Versuchen verwendete Silbermenge auf 100° erhitzt in den Calorimeter geworfen wird, genau 1855,24 mg Quecksilber eingesogen werden. Bezeichnet man das Gewicht des Silbers mit m und jene Quecksilbermenge in Milligrammen, welche durch die Abkühlung von 1 g Silber um 1° durch das Eiscalorimeter eingesogen werden, mit q', so hat man:

$$q' = \frac{h}{100 \cdot m} = \frac{1855{,}237}{2128{,}721} = 0{,}871526.$$

Regnault[2]) bestimmte in fünf gut übereinstimmenden Beobachtungen die spec. Wärme des Silbers mit den Maximalabweichungen von 0,05739 und 0,05685 im Mittel zu $c = 0{,}05701$. Die äussersten Temperaturgrenzen des Wassercalorimeters waren bei diesen Beobachtungen Regnault's 6,4 und 14°, die mittleren Grenzen aus allen Beobachtungen berechnet 8,5 und 13°. Da die wahre specifische Wärme des Wassers nach den Untersuchungen von Pfaundler und Platter[3]) in der Nähe von 7° jedenfalls in grösserem Maasse zunimmt als gegen 13°, so wird man nicht fehl gehen, wenn man annimmt, dass die Einheit der obigen Zahl Regnault's die wahre specifische Wärme des Wassers bei etwa 15° C. ist. Diese Temperatur ist aber gerade jene, um welche herum die meisten Messungen mit dem Wassercalorimeter

1) Konnte durch einen Unfall nicht gewogen werden, zur Correction wurde blos n benutzt.

2) Regnault, Ann. de chim. et de phys. **73.** p. 38. 1840.

3) Platter, Pogg. Ann. **141.** p. 550. 1870.

Digitized by Google

ausgeführt wurden. Der Quotient q'/c gibt also jene Quecksilbermenge in Milligrammen q, welche vom Eiscalorimeter eingesogen werden, wenn man in dieses jene Wärmemenge einführt, welche von 1 g Wasser von 15° C. bei der Abkühlung um 1° abgegeben werden. Diese Quecksilbermenge beträgt:

$$q = \frac{q'}{c} = 15{,}28725 \text{ mg}.$$

Dieses Gewicht ist also der Quecksilberwerth der gewöhnlichen Wärmeeinheit. Will man daher die Angaben des Eiscalorimeters in jene des Wassercalorimeters umsetzen, so braucht man nur die in Milligrammen ausgedrückte Quecksilbermenge q, welche vom Eiscalorimeter eingesogen worden ist, mit q zu dividiren, um die entsprechende Anzahl der gewöhnlichen Wärmeeinheiten mit grosser Schärfe zu erhalten. Bei der Umsetzung der Wassercalorien genügt es, dieselben nur mit q zu multipliciren, um jene Quecksilbermenge zu berechnen, welche durch die in gewöhnlichen Wassercalorien ausgedrückte Wassermenge in das Eiscalorimeter eingesogen werden. Bezeichnet man die Anzahl der 15gradigen Wassercalorien mit k_{15}, so hat man die folgenden einfachen Beziehungen $Q/q = k_{15}$ und $q.k_{15} = Q$ zu dem Zwecke dieser Umsetzung zu benutzen.

Um mich zu überzeugen, ob bei der Bestimmung der Constante q keine wesentlichen Fehler begangen worden sind, habe ich Hrn. Ferdinand Molnár veranlasst, unter meiner Aufsicht einige Controlversuche auszuführen.[1]) Derselbe bestimmte nach der von mir befolgten Methode in drei Versuchen die specifische Wärme des reinen geschmolzenen Bleies und in zwei Versuchen die spec. Wärme des Wassers. Die Gewichte des eingesogenen Quecksilbers h_1 sind nicht auf den luftleeren Raum reducirt. Die Beobachtungsangaben sind in der beiliegenden Tabelle zusammengestellt. Hier bedeutet g das Gewicht der betreffenden Substanz, auf den luftleeren Raum reducirt, Q den Quecksilberwerth in

1) Hrn. Molnár habe ich in die Handhabung des Eiscalorimeters vollkommen eingeweiht, er war mir bei meinen Beobachtungen vielfach behülflich.

Digitized by Google

Milligrammen für die Masseneinheit der Substanz bei der Abkühlung um 1° C. Die übrigen Buchstaben haben die obige Bedeutung.

	g	t_1	b_1	b	t	v	n	h_1	Q	Q im Mittel
I Blei . .	19,9147	21,30°	753,76	751,77	99,68°	−0,0961	−0,2511	952,90	0,48003	
I Blei . .	19,9020	21,45°	753,92	751,31	99,68°	−0,1780	−0,2652	951,80	0,47978	0,48003
I Blei . .	19,9020	22,20°	752,52	749,83	99,62°	+0,0109	−0,1345	952,44	0,48030	
V Wasser[1]	1,7018	18,20°	753,06	750,84	99,66°	−0,1520	−0,0726	2614,54	15,4158	15,4163
V Wasser	1,7018	18,90°	752,96	750,65	99,66°	+0,0113	+0,0667	2613,74	15,4167	

Berechnet man aus den erhaltenen Resultaten die spec. Wärmen nach Q/q in Wassercalorien, so kann man die so erhaltenen Werthe zur Controle mit den von Regnault beobachteten spec. Wärmen vergleichen, wie dies in der folgenden Zusammenstellung dargestellt ist.

	Blei	Wasser
Spec. Wärme im Eiscalorimeter bestimmt	0,031401 M. a. 3 Beob.	1,00844 M. a. 2 Beob.
Spec. Wärme im Wassercalorimeter nach Regnault .	0,03140 M. a. 8 Beob.	1,0080 M. a. 2 Beob.
Mittlere Temperaturgrenzen im Wassercalorimeter bei Regnault	11 — 14°	6,6 — 15,6°

Wie man sieht, sind die Zahlen nahezu identisch, woraus folgt, dass die obige Bestimmung von q richtig ist. Man kann hiernach die Vergleichung der Angaben des Eiscalorimeters mit jenen des Wassercalorimeters mit Sicherheit bewerkstelligen.

Es wäre sehr wünschenswerth, die Anomalien in der specifischen Wärme des Wassers in der Nähe des Dichtigkeitsmaximums, die durch die Versuche von Pfaundler und Platter[2]) angedeutet wurden, sowie die Aenderung der spec.

1) Das Wasser war in einer dünnen Glasröhre von 0,936 g Gewicht enthalten, dessen durch directe Versuche ermittelter Quecksilberwerth 290,22 mg betrug. Da die Gewichte des Wassers und Glases nur bis auf 0,2 mg mit Sicherheit bestimmt waren, so erklärt sich aus diesem Umstande, dass die gefundene Zahl etwas von der durch Hrn. Schuller und Wartha gefundenen abweicht.

2) Platter, Pogg. Ann. l. c. p. 550. 1870.

Digitized by Google

Wärme desselben überhaupt, namentlich aber zwischen den Grenzen, innerhalb welchen (8—20°) die meisten Messungen im Wassercalorimeter ausgeführt wurden, in dem Eiscalorimeter zu studiren. Diese letzte Aufgabe suchte ich beim Beginne der gegenwärtigen Arbeit zu lösen. Allein alle Bemühungen scheiterten an der vollkommenen Unzuverlässigkeit der thermometrischen Messungen bei so schwierigen Beobachtungen. Aus diesem Grunde musste ich die Lösung dieser Aufgabe, welche mehr einem Physiker vom Fach entspricht, aufgeben, und mich mit der oben entwickelten Lösung, welche den praktischen Zwecken übrigens vollkommen entspricht, begnügen. Die zu dem oben angedeuteten Zwecke unternommenen zahlreichen Versuche ergaben im Gegentheile, dass die nach meiner Methode mit Umsicht ausgeführten Messungen im Eiscalorimeter zur genauen Bestimmung der Temperatur wohl mehr geeignet sind, als die besten thermometrischen Temperaturbestimmungen. Ich glaube, es liesse sich auf diese Art endlich eine den Physikern gewiss sehr erwünschte scharfe Methode zur sicheren Bestimmung der Temperatur erreichen.

Aus den bisher mit dem Eiscalorimeter angestellten wenigen Beobachtungen kann die Abhängigkeit der spec. Wärme des Wassers von der Temperatur allgemein nicht festgestellt werden. Doch lässt sich mit Hülfe des obigen Werthes von q und aus dem von den Hrn. Schuller und Wartha bestimmten[1]) Quecksilberwerthe Q der mittleren spec. Wärme des Wassers (zwischen 0—100°) das Verhältniss zwischen diesem mittleren zu dem wahren Werthe bei 15° C. mit Sicherheit wenigstens für diese eine Temperatur ableiten. Durch Vergleichung dieses Verhältnisses mit den bisherigen Angaben lässt sich dann einigermassen ein Schluss auf die mehr oder minder wahrscheinliche Richtigkeit derselben ziehen. Die genannten Herren haben $Q =$ 15,442 mg gefunden, daher:

1) Schuller u. Wartha, Wied. Ann. 2. p. 368. 1877.

Digitized by Google

Das Verhältniss der mittleren $(0-100^0)$ spec. Wärme c_{0-100} des Wassers zu der wahren spec. Wärme c_{15} bei 15^0 C. $\frac{c_{0-100}}{c_{15}}$

Nach den Beobachtungen mit dem Eiscalorimeter $\frac{Q}{q} = \frac{15{,}442}{15{,}28725} = 1{,}01012$

Berechnet nach den Formeln von Regnault[1] . . . . . = 1,00419

„ „ „ „ „ Bosscha[2] . . . . . = 1,00767

„ „ „ „ „ Wüllner u. Münchhausen[3] = 1,00867

„ „ „ „ „ Pfaundler u. Baumgärtner[4] = 1,01056

Die letztere Zahl ist, wie man sieht, beinahe identisch mit der ersteren, indem dieselbe nur um 0,04 % grösser ist, während die anderen verhältnissmässig grössere Abweichungen zeigen. Ueberlegt man, dass die grösste Unsicherheit bei den Bestimmungen der spec. Wärme des Wassers hauptsächlich von der Unzuverlässigkeit der thermometrischen Bestimmungen herrührt, von welchen die erste Zahl am wenigsten abhängig ist, so kann man vorläufig annehmen, dass die Pfaundler'sche Zahl unter den bisherigen Angaben der Wahrheit am nächsten zu stehen kommt. Ich habe dies schon früher[5] aus anderen Gründen gefolgert.

Endlich lässt sich mit Hülfe der Zahl q auch die latente Schmelzwärme des Wassers l mit Sicherheit in gewöhnlichen Wassercalorien berechnen. Man braucht zu diesem Behufe nur jene Quecksilbermenge Q, welche beim Schmelzen von 1 g Eis in das Eiscalorimeter eingesogen wird, durch den Quecksilberwerth einer 15gradigen Wassercalorie, d. h. durch q zu dividiren. Man hat also $l = Q/q$, wo $Q = (e' - w')q'$, wenn e' und w' beziehungsweise die spec. Volumina des Eises und des Wassers, q' aber das spec. Gewicht des Quecksilbers bei 0^0 bedeuten. Aus den classischen Versuchen von Bunsen[6] über das spec. Gewicht des Eises geht nämlich hervor, dass $e' = 1{,}090\,822$, $w' = 1{,}000\,120$. Nach Regnault ist

1) Regnault, Mem. de l'Acad. **21.** p. 746. 1847.

2) Bosscha, Pogg. Ann. Jubelbd. p. 557. 1874.

3) Wüllner u. Münchhausen, Wied. Ann. **1.** p. 592. 1877 u. **10.** p. 289. 1880.

4) Pfaundler u. Baumgärtner, Müller-Pouillet, Lehrb. der Phys., bearb. von Pfaundler, 8. Aufl. **2.** p. 319. 1879.

5) C. v. Than, Wied. Ann. **13.** p. 102. 1881.

6) Bunsen, Pogg. Ann. **141.** p. 7. 1870.

Digitized by Google

$q' = 13{,}596$. Hiernach ist $Q = 1233{,}182$. Den Werth von q habe ich oben zu 15,28725 gefunden, also ist:

$$l = 80{,}667 \text{ W.-E.}$$

Die Wärmemenge also, die zur Verwandlung der Masseneinheit Eis von 0° in flüssiges Wasser von derselben Temperatur erforderlich ist, beträgt in Wärmeeinheiten von 15° ausgedrückt 80,667. Dieser Werth ist eigentlich derselbe, welchen Bunsen in anderen Einheiten ausgedrückt zu 80,025 bestimmt hat. Der Quecksilberwerth der Bunsen'schen Einheit war nämlich = 15,410. Will man daher seine Zahl mit der oben gefundenen vergleichen, so muss man dieselbe mit dem Verhältnisse der beiden Einheiten multipliciren. In diesem Falle hat man $(15{,}410/15{,}2873) \cdot 80{,}025 = 80{,}667$. Jene Zahl, welche ich früher zum Behufe der Vergleichung der Verbrennungswärme des Wasserstoffs mit den Ergebnissen der Versuche der Herren Schuller und Wartha benutzt habe[1]), ist mit Hülfe der Pfaundler'schen Formel für das Verhältniss der mittleren und wahren spec. Wärme des Wassers in etwas anderer Weise abegeleitet worden. Da das Verhältniss nach der Formel des Hrn. Pfaundler mit dem aus q abgeleiteten übereinstimmt, ist auch die mit Hülfe derselben berechnete latente Schmelzwärme, nämlich 80,702, nur um 0,04% verschieden.

Der oben gefundene Werth ist nicht unwesentlich grösser, als die nach der Mischungsmethode gefundenen zuverlässigsten Zahlen, nämlich:

nach	Regnault	79,24 W.-E.
„	Person	80,00 „
„	Hess	80,34 „
„	meinen Beobachtungen	80,667 „

Abgesehen von den Schwierigkeiten der thermometrischen Messungen sind die älteren Zahlen von den bisher nicht gehörig sicher festgestellten spec. Wärmen des Wassers und Eises abhängig, die sonach bei verschiedenen Annahmen verschieden ausfallen mussten. Die von mir abgeleitete Zahl ist von allen diesen Annahmen, sowie auch von einer jeden

1) C. v. Than, Wied. Ann. **13.** p. 102. 1881.

Digitized by Google

absoluten thermometrischen Messung[1]) unabhängig, verdient daher mehr Vertrauen als die früheren Werthe. Will man die früher von mir vorgeschlagenen Eiscalorien[2]) in gewöhnliche, d. h. in Wassercalorien von 15° verwandeln, so braucht man die Anzahl der Eiscalorien natürlich nur mit 80,667 zu multipliciren.

Nachdem durch die vorhergehende Untersuchung die Vergleichung der Angaben des Eis- und Wassercalorimeters mit Sicherheit ermöglicht ist, hat es für mich das grösste Interesse gehabt, die im Eiscalorimeter von mir bestimmte Verbrennungswärme des Wasserstoffs mit den Resultaten anderer Forscher zu vergleichen. Die bisher in dieser Beziehung angestellten Beobachtungen sind unter drei wesentlich verschiedenen Versuchsbedingungen ausgeführt worden. Man kann dementsprechend diese Versuche in folgende drei verschiedene Gruppen eintheilen. Die Verbrennung geschah nämlich:

1) in vollständig geschlossenen Gefässen bei den Versuchen des Hrn. Andrews und bei den meinen;

2) in vollständig offenen Gefässen bei den Messungen des Hrn. J. Thomsen;

3) in unvollkommen geschlossenen Gefässen bei den Beobachtungen der Herren Favre und Silbermann, ferner bei denen der Herren Schuller und Wartha, sowie bei den älteren Versuchen.

Will man diese drei Gruppen von Versuchen miteinander vergleichen und die Resultate derselben für die Wissenschaft mit Sicherheit verwerthen, so muss man vor allem bedenken, dass diese wesentlich verschiedenen Bedingungen die Resultate der Beobachtungen auch wesentlich verschieden beein-

---

1) Die thermometrischen Messungen von Regnault bei der Bestimmung der spec. Wärme des Silbers, die den Werth von q beeinflussen, sind nur relative, nur einige Grade umfassende Beobachtungen mit einem und demselben Thermometer, die, wie Regnault ausdrücklich erwähnt, sehr sorgfältig calibrirt waren und nach seiner Art der Beobachtung gewiss nicht der Unzuverlässigkeit zu zeihen sind.

2) l. c. p. 97.

Digitized by Google

flussten, sie daher unmittelbar gar nicht miteinander zu vergleichen sind. Zur Erleichterung dieser Vergleichung müssen wir bei allen Beobachtungen die Anfangs- und die Endzustände, namentlich den Druck und die Temperatur des Knallgases und die Temperatur des gebildeten Wassers auf dieselben Zustände, am besten auf den Druck einer Atmosphäre und auf 0^0 reduciren. Dann muss man bei jeder dieser Gruppen gründlich untersuchen, aus welchen Quellen die bei den verschiedenen Versuchsbedingungen gemessenen Wärmemengen stammen. Wenn dies in allen Fällen klar gestellt worden ist, können wir im Sinne des ersten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie die Beziehungen zwischen den Aenderungen der Energie und den beobachteten Wärmemengen in Gleichungen ausdrücken, welche den Zusammenhang zwischen den einzelnen Versuchsgruppen deutlich darstellen und eine eigentliche Vergleichung derselben erst ermöglichen.

Die bequemste Form des ersten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie ist zu unserem Zwecke die folgende

(a) $$Q = A(\Delta J + \Delta F + S),$$

worin Q die bei den einzelnen Versuchen entstandene und im Calorimeter gemessene Wärmemenge A das Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit, d. i. $^1/_{424}$ ist. ΔJ drückt die Grösse der Aenderung der inneren Energie, ΔF die Aenderung der Energie der fortschreitenden Bewegung aus.[1]) Die Summe dieser beiden $\Delta J + \Delta F$ stellt also in den zu betrachtenden Fällen die Aenderung der totalen Energie des Systems dar. S bedeutet endlich die Summe der Arbeiten der Reactionskräfte des Systems, in welchem Falle natürlich die Summe der Arbeiten der äusseren normal auf die Oberfläche des Systems wirkenden Kräfte $= -S$ vorausgesetzt wird. Der Satz wird also, auf unsere Fälle angewendet, folgendermassen lauten:

1) Die kinetische Energie der absoluten, d. h. der nicht zum Schwerpunkte des Systems relativen Bewegung. Es ist darunter dasjenige zu verstehen, was E. Verdet (Theor. méc. de la chaleur **1.** p. 18) mit dem Ausdruck „énergie actuelle de mouvement sensible" bezeichnet.

Digitized by Google

Die von dem verbrennenden Knallgase an das Calorimeter abgegebene Wärmemenge ist aequivalent der Aenderung seiner totalen Energie, vermehrt um den Betrag der äusseren Arbeit, welche durch die Reactionskräfte des brennenden Knallgases gegen die äusseren Druckkräfte geleistet wurde.

1) Dies vorausgeschickt, untersuchen wir jetzt den ersten und einfachsten Fall, wo das Knallgas in vollkommen geschlossenen Gefässen verbrennt. Da hier eine fortschreitende Bewegung des Systems undenkbar, und in dem vollkommen geschlossenen Gefässe nur eine zum Schwerpunkte relative Bewegung möglich, ist $\Delta F = 0$. Ebenso ist das Spiel der äusseren Kräfte vollkommen ausgeschlossen, daher ist in der Gleichung (a) auch $S = 0$. Wenn wir zur Charakterisirung der Versuchsbedingung die dem Calorimeter abgegebene Wärmemenge Q, da diese durch die Verbrennung bei constantem Volumen entstand, mit E_v bezeichnen, haben wir nach der Substitution in (a):

(1) $$E_v = A\Delta J.$$

Es rührt daher in diesem Falle die gesammte an das Calorimeter abgegebene Wärmemenge nur von der Aenderung der inneren Energie ΔJ her.

2) Damit wir die mechanischen Vorgänge bei der Verbrennung des Knallgases in einem vollkommen offenen Gefässe, wie dies bei den Versuchen von Hrn. Jul. Thomsen der Fall war, richtig beurtheilen können, müssen wir die einzelnen Vorgänge näher in Betracht ziehen. Denken wir uns mit Hülfe der Fig. 2 Taf. IV, dass zwei Volumina Wasserstoff und ein Volumen Sauerstoff in den beiden Gasometern H und O durch die leichten Kolben h' und o', die ohne Reibung beweglich gedacht werden, eingeschlossen sind. Der Druck der beiden Gase soll der einer Atmosphäre $= P$, die Summe der Volumina $= V$ sein. Bei den Versuchen des Hrn. Thomsen[1]) sind durch die Röhren h und o Wasserstoff- und Sauerstoffgas unter dem Drucke der äusseren Atmosphäre, zufolge des Ueberdruckes einer kleinen Flüssigkeitssäule,

1) Thomsen, Pogg. Ann. **148.** p. 368. 1873.

Digitized by Google

welche in der Figur etwa durch das Gewicht der beiden Kolben dargestellt wird, in die Verbrennungskammer *k* hineingeleitet. Die Kammer war unter das Wasser des Calorimeters *c* getaucht. Diese Verbrennungskammer communicirte durch das offene Rohr *N* mit der äusseren Atmosphäre und war zur Zurückhaltung der entweichenden Wasserdämpfe aussen mit einem offenen, gewogenen Chlorcalciumrohr verbunden. Denken wir nun, dass in der schon vorher mit Wasserstoff gefüllten Verbrennungskammer der Sauerstoff angezündet, und sodann die oben bezeichnete Menge der beiden Gase hineingeleitet wird. In dem Momente, in welchem die beiden Gase in der Flamme zusammentreffen, verbinden sie sich zu Wasserdampf von hoher Temperatur, welcher in der geräumigen Kammer (500 ccm) aufsteigt und die Flamme frei lässt. Durch Vermittelung der Röhre *N* und der die Flamme umgebenden permanenten Gase, welche dieselbe auch durchdringen, ist die Flamme dem äusseren Drucke allseitig unterworfen, daher findet hierbei innerhalb der Flamme eine Volumenverminderung von $^1/_3$, im Verlaufe der ganzen Verbrennung also eine Verminderung von $^1/_3\ V$ statt. Die durch die Reactionskräfte des brennenden Knallgases gegenüber dem äusseren Drucke *P* verrichtete Arbeit ist daher $^1/_3\ PV$. Der gebildete Wasserdampf von hoher Temperatur kühlt sich dann ab, und bald darauf geht die Condensation desselben vor sich. Die hierbei durch die Reactionskräfte des Wasserdampfes gegen den äusseren Druck der Atmosphäre verrichtete Arbeit beträgt $^2/_3\ PV$, sonst findet hier keine äussere Arbeit statt. Mochte die Condensation des Wasserdampfes bei höherer oder niedrigerer Temperatur stattfinden, so konnten bei den Versuchen des Hrn. Thomsen die einströmenden Gase keine wahrnehmbare Geschwindigkeit erlangen. Da nämlich dem Drucke $+P$ der einströmenden Gase während der ganzen Dauer der Verbrennung durch die offene Röhre *N* der negative, aber vollkommen gleiche Druck der äusseren Luft $-P$ entgegenwirkte, konnte eine Energie der fortschreitenden (oder wahrnehmbaren) Bewegung, wenn wir von dem verschwindend kleinen Ueberdrucke der geringen Wassersäule absehen, nicht zu Stande kommen. Daher ist

Digitized by Google

F und $\Delta F = 0$. Man kann also in diesem Falle die gesammte äussere Arbeit durch das Product aus dem Drucke und dem verschwundenen Volumen des Knallgases darstellen.

Die Aenderung der inneren Energie ist bei dem beschriebenen Vorgange gleich dem unter (1) angeführten, da der Voraussetzung gemäss der Anfangs- und Endzustand dieselben sind. Stellen wir alle mechanischen Veränderungen, welche die dem Calorimeter abgegebene Gesammtwärme E'_p bei den Thomsen'schen Versuchen beeinflussen, übersichtlich zusammen, so haben wir:

a) die an das Calorimeter abgegebene Wärmemenge . . . . . $Q = E'_p$

b) die Aenderung der inneren Energie . . $= \Delta J$

c) die Aenderung der Energie der fortschreitenden Bewegung . . . . . $\Delta F = 0$

d) die bei der Verbrennung geleistete äussere Arbeit . . . . . $S = \frac{1}{3}PV + \frac{2}{3}PV = PV.$

Nach der Substitution in der Gleichung (a) verwandelt sich diese in:

$$E'_p = A(\Delta J + PV). \tag{2}$$

Diese Gleichung drückt aus, dass bei den Versuchen des Hrn. Thomsen die an das Calorimeter abgegebene Wärmemenge äquivalent ist der Aenderung der inneren Energie, vermehrt um die Arbeit, welche die Reactionskräfte des Knallgases gegen den äusseren Druck verrichtet haben.

3) Gehen wir endlich zur Betrachtung der dritten Versuchsreihe über, so wollen wir die Versuche der Herren Schuller und Wartha[1]), denen übrigens jene der Herren Favre und Silbermann ganz analog sind, mit dem Vorhergehenden vergleichen. Die Versuchsbedingungen waren bei diesen Beobachtungen, obwohl scheinbar ähnlich, in zwei Punkten wesentlich verschieden von denen, die bei dem Vorhergehenden in Betracht kamen. Erstens war das Rohr N während der Verbrennung geschlossen, zweitens war die Verbrennungskammer sehr klein und die Temperatur des Calorimeters sehr niedrig, nämlich 0^0. Die beiden Röhren h und

1) Schuller u. Wartha, Wied. Ann. 2. p. 372—374. 1877.

Digitized by Google

o des Apparates der Herren Schuller und Wartha Fig. 3 Taf. IV denken wir uns wieder mit den beiden Gasometern wie früher verbunden und das einströmende Sauerstoffgas angezündet. Der in der Flamme gebildete Wasserdampf steigt in die Höhe, er wird aber durch die Nähe der nullgradigen Wände der sehr kleinen Verbrennungskammer von etwa 4,5 ccm ausserordentlich rasch auf die Nähe von 0^0 abgekühlt. Der Dampf wird zufolge dessen schwerer als das Wasserstoffgas und strömt an den eiskalten Wänden der Kammer abwärts, sodass sehr bald eine Wasserdampfatmosphäre rings um die ganze Flamme gebildet wird. Im Inneren der Flamme wird fortwährend heisser Wasserdampf erzeugt, während oben und seitlich dieser Dampf unausgesetzt sehr rasch abgekühlt wird. Hierdurch stellt sich ein eigenthümlicher Gleichgewichtszustand ein, dessen Wesen darin besteht, dass im Inneren der Flammenatmosphäre warmer Wasserdampf enthalten ist, welcher von einer sehr bedeutend abgekühlten Wasserdampfschicht umgeben ist. Die beiden Gase sind durch diese, den äusseren Druck dämpfende und hemmende Atmosphäre voneinander getrennt. Der Wasserstoff kann nur durch Diffusion zu dem einströmenden Sauerstoff gelangen. Da aber von diesem wieder nur so viel einströmt, als zu Wasser verbrennen kann, verzögert sich die Verbrennung ausserordentlich. Diese Verzögerung wird schon dadurch wahrscheinlich, dass bei den Versuchen der Herren Schuller und Wartha zur Bildung von 1,37 g Wasser durchschnittlich $2^3/_4$ Stunden erforderlich waren. Zufolge dessen findet die Abkühlung des Wasserdampfes relativ noch energischer statt, das schliessliche Resultat davon ist, dass die Flamme in einer Atmosphäre von Wasserdampf mit an den äusseren Schichten sehr niedriger Spannung eingeschlossen ist. Infolge dessen dehnt sich die Flamme stark aus und kühlt sich zugleich bedeutend ab.

Diesen Umständen ist es zuzuschreiben, dass die Flamme durch diese Atmosphäre gewissermassen für den äusseren Druck abgesperrt ist. Denn der äussere Druck kann nur die geringe Spannung der äussersten abgekühlten Wasserdampfschicht überwinden, die fortwährend neu erzeugt wird. Die Fort-

Digitized by Google

pflanzung des Druckes bis zu der Flamme, wo die eigentliche chemische Verbindung stattfindet, ist vollständig gehemmt. Demzufolge kann keine Contraction, sondern wegen der chemischen Vereinigung der beiden Gase zu Wasserdampf nur eine Abnahme der Spannung, ähnlich wie in einem verschlossenen Gefässe, eintreten. Die Arbeit der Contraction, die bei dem Thomsen'schen Versuche $\frac{1}{3}PV$ betrug, wird hier $= 0$ sein. Dass der Druck in der Flammenatmosphäre ein sehr geringer war, beweist am sichersten folgende Aeusserung der Herren Schuller und Wartha[1]): „Ausser dem kleinen inneren Flammenkern war noch eine grosse, kugelförmige, rein blaue Flamme sichtbar, welche scheinbar von so geringer Temperatur war, dass selbst die hineinragenden feinen Platindrähtchen nicht ins Glühen geriethen."

Untersuchen wir nun näher, welchen Einfluss diese Versuchsbedingungen auf die übrigen Antheile der in der Verbrennungskammer durch äussere Einwirkungen erzeugten Wärme ausgeübt haben. Da die beiden einströmenden Gase, deren Druck um einige Millimeter höher als der einer Atmosphäre war[2]), durch die oben charakterisirte Dampfatmosphäre voneinander getrennt waren, musste die Condensation des Dampfes nothwendig in der äussersten kältesten Schicht, also jedenfalls bei niederer Temperatur, stattfinden. Bei dieser niederen Temperatur konnte die Tension des Wasserdampfes offenbar nur wenige Millimeter betragen. Bei der geringen Spannung des sich condensirenden Wasserdampfes sind auch die Reactionskräfte desselben gering, sie üben also nur auf einen geringen Bruchtheil der gesammten äusseren Druckkraft ihre Reaction aus. Während dieser Condensation wird die äussere Arbeit $\frac{2}{3}PV$ verrichtet.[3])

1) Schuller u. Wartha, l. c. p. 373. 2. Anm.

2) Im Mittel war bei den vier zur Berechnung des mittleren Resultates benutzten Versuchen nach den Angaben der Herren Schuller und Wartha der Druck der einströmenden Gase $= 767{,}5$ mm. Da aber der Druck bei den einzelnen Versuchen und ausserdem auch der Druck des Wasserstoffs wegen der verschiedenen Höhe der beiden Gasometer von dem des Sauerstoffs etwas verschieden war, lässt sich der mittlere Druck nicht genau ermitteln.

3) Diese Arbeit ist dem Werthe nach, wenn man die Condensation

Digitized by Google

Gesetzt, der gesammte Druck der einströmenden Gase betrage $P+p$ und die Condensation soll bei t^0 vor sich gehen, bei welcher der entgegengesetzte Druck des gesättigten Wasserdampfes der Grösse nach ebenfalls p ist, so strömen die Gase offenbar mit der Druckdifferenz P in die Flammenatmosphäre gerade so ein, als wenn sie mit dem Drucke P in einen luftleeren Raum einströmen würden. Aus der lebendigen Kraft dieser Bewegung entsteht eine Wärmemenge, deren Arbeitsäquivalent $= PV$ ist. Es entsteht nämlich hierdurch eine Energie der fortschreitenden (oder Diffusions)-Bewegung F, und da schliesslich die Geschwindigkeit in dem ruhenden Wasser $= 0$ wird, ist die Aenderung dieser Energie gleich F. Das Arbeitsäquivalent dieser Energieänderung ist aber, wie ich früher gezeigt habe[1]), da die Druckdifferenz P, das Volumen der einströmenden Gas V ist, gleich PV also ist $AF = PV$. Die Ursache dessen, weshalb hier diese Energie der fortschreitenden Bewegung zu Stande kommt, ist zum Theil die hemmende Wirkung der kühlen Dampfatmosphäre, hauptsächlich aber der Umstand, dass der Hahn N geschlossen war, wodurch die Druckcomponente $-P$, welche bei den Versuchen Thomsen's die Entstehung der genannten Bewegungsenergie und der entsprechenden Wärmemenge verhinderte, vollständig ausgeschlossen war.[2])

bei 0° vor sich gehend denkt, sehr nahe $= 8{,}98\ p.u$, wo p den der Tension des Wasserdampfes entsprechenden Druck auf 1 qm Oberfläche, u aber die Differenz der spec. Volumina des gesättigten Wasserdampfes und des flüssigen Wassers bei derselben Temperatur bedeuten.

1) C. v. Than, Wied. Ann. **13.** p. 99. 1881.

2) Dass, in dem Falle diese Componente $-P$ fehlt, wirklich durch das blosse Einströmen der Gase, die am angeführten Orte abgeleitete Wärmemenge APV entsteht, kann ich ausser der theoretischen selbstverständlichen Ableitung auch noch durch eine directe Messung bestätigen, die ich bei meinem noch im Jahre 1878 ausgeführten Versuche über die Verbrennungswärme des Knallgases bei niederem Drucke gelegentlich gemacht habe. Es mag dieser Versuch, den ich sonst nicht zu veröffentlichen gedachte, mitgetheilt werden. Ein Glasgefäss, dessen Hahn (wie Wied. Ann. **13.** Taf. I Fig. 2) von aussen zu reguliren war, stand durch einen im Eisschranke auf 0° gekühlten grösseren Behälter mit der Röhre

Digitized by Google

Wie man aus dem Gesagten sieht, lässt sich bei diesen abnormen Versuchsbedingungen durch das Product aus der Volumenänderung des Knallgases und dem Drucke desselben, also durch PV, das Arbeitsäquivalent jener Wärmemengen, welche durch äussere Einflüsse in der Flammenatmosphäre

---

n (Fig. 1 l. c.) in Verbindung. Das Gefäss wurde, während es sich im Eiscalorimeter befand, mit der Geissler'schen Pumpe möglichst luftleer gemacht. Der Hahn wurde sodann geschlossen, und nachdem sich die Abkühlung im Calorimeter ausgeglichen hatte, wurde der Gang des Calorimeters $v = +0{,}02512$ genau gemessen. Während dieser Zeit wurde der ganze, an der erwähnten Stelle abgebildete Apparat bis auf das im Calorimeter befindliche luftleere Gefäss mit Knallgas von einer halben Atmosphäre Druck gefüllt. Nun wurde der Hahn des Gefässes ein wenig geöffnet, sodass an dem kleinen Schwefelsäuremanometer β eben eine geringe Hin- und Herbewegung der Flüssigkeit sichtbar war. Das grosse Manometer o wurde fortwährend beobachtet und durch häufige Unterbrechung des electrolysirenden Stromes das Knallgas in dem Maasse entwickelt, dass der äussere Druck fortwährend genau eine halbe Atmosphäre war. Eine halbe Stunde nach Beendigung des Einströmens wurde der Enddruck am Manometer genau festgestellt, welcher (P), auf 0° reducirt, = 379,84 mm betrug. Darauf wurde die eingesogene Quecksilbermenge $h = 18{,}618$ mg und der Gang des Calorimeters $n = +0{,}02779$ bestimmt. Die Dauer des Versuches war 190', daher die gesammte während des Einströmens eingesogene Quecksilbermenge $H = 23{,}645$ mg. Diese entsprechen $H/q = 1{,}5467$ gewöhnlichen Wärmeeinheiten. Das Volumen des luftleeren Gefässes war $V = 127{,}428$ ccm. Berechnet man nach der Formel $Q = PV/E$ das Wärmeäquivalent der Arbeit PV mit $E = 424$, so findet man 1,5521, während $E = 425$, das von vielen Forschern angenommen wird, 1,5484 W.-E. gibt, welche Zahl mit der beobachteten nahezu identisch ist. Dieser Versuch zeigt, welche Genauigkeit mit der verbesserten eiscalorimetrischen Methode zu erreichen ist. Eigentlich diente diese Messung als Vorversuch zur genauen Bestimmung des mechanischen Aequivalentes der Wärme. Man hat nämlich $E = PV/Q$. Da hierbei gar keine thermometrische Messung nothwendig ist, wird diese Bestimmung sicherer als alle bisherigen. Ich beabsichtige, diese Messung mit Apparaten, welche die gehörigen Dimensionen besitzen, nächstens auszuführen. Macht man die Berechnung nach den obigen Angaben, so ergibt sich $E = 425{,}47$.

Man sieht hieraus, dass, wenn eine bestimmte Gasmenge unter dem Drucke P in ein luftleeres Gefäss von dem Volumen V einströmt, also in einen Raum, wo die Druckcomponente $-P$ fehlt; die der Arbeit PV äquivalente Wärmemenge erzeugt wird, ohne dass das einströmende Gas sein Volumen und seine Endtemperatur geändert hätte.

Digitized by Google

erzeugt werden, ohne einen wesentlichen Irrthum zu begehen, bestimmen.

Die Aenderung der inneren Energie wird bei den Versuchen der Herren Schuller und Wartha, sowie bei denen der Herren Favre und Silbermann, wenn sonst die Anfangs- und Endzustände die gleichen waren, dieselbe bleiben wie bei den früher betrachteten Versuchen. Wenn wir hiernach alle mechanischen und thermischen Aenderungen bei der dritten Gruppe der Beobachtungen zusammenfassen, so haben wir:

a) die an das Calorimeter abgegebene und gemessene Wärmemenge . . . . . $Q = E''_p$

b) die Aenderung der inneren Energie . . $= \Delta J$

c) die Aenderung der Energie der fortschreitenden Bewegung . . . . . $\Delta F = PV$

d) die bei der Condensation des Wasserdampfes verrichtete (die eigentliche) äussere Arbeit $S = \frac{2}{3} PV$.

Nach der Substitution in Gleichung (a) folgt dann:

$$E''_p = A(\Delta J + PV + \tfrac{2}{3} PV). \tag{3}$$

Diese Gleichung drückt aus, dass die im Calorimeter gemessene Wärmemenge äquivalent der Aenderung der inneren Energie ist, vermehrt um die Aenderung der Energie der fortschreitenden Bewegung, die durch das Einströmen der Gase bei der constanten Druckdifferenz P in die Flammenatmosphäre hervorgebracht wird, und endlich vermehrt um die eigentliche äussere Arbeit, welche hier wegen des Fehlens der Contraction $\frac{2}{3} PV$ beträgt. Dies kommt im Resultate genau auf dasselbe heraus, als wenn die Gase unter dem Drucke einer Atmosphäre, während sie verbrennen, in einen luftleeren Raum einströmten, welcher, auf 0^0 abgekühlt, den gesättigten Wasserdampf bei dieser Temperatur gerade fassen kann, worauf man den Wasserdampf bei dem constanten Drucke von 4,6 mm zu flüssigem Wasser comprimirt. Durch den ersten Act wird ausser der Aenderung der inneren Energie die Wärmemenge APV, durch den zweiten $8{,}98\, Apu = \frac{2}{3} APV$ erzeugt. In dieser leichter verständlichen

Digitized by Google

Weise habe ich den complicirten Vorgang in meiner früheren Arbeit ausgedrückt.[1])

Löst man die durch diese Betrachtungen erhaltenen drei Gleichungen (1), (2), (3) in Bezug auf ΔJ auf, so erhält man:

$$\Delta J = E_v, \qquad \Delta J = E'_p - APV, \qquad \Delta J = E''_p - (1 + \tfrac{2}{3})\, APV.$$

Durch Vergleichung derselben untereinander folgt:

$$(4) \qquad E_v = E'_p - APV,$$

$$(5) \qquad E_v = E''_p - (1 + \tfrac{2}{3})\, APV, \qquad \text{ferner:}$$

$$(6) \qquad E'_p = E_v + APV, \qquad (7) \qquad E'_p = E''_p - \tfrac{2}{3}\, APV.$$

Nach diesen Gleichungen kann man die Ergebnisse der verschiedenen Beobachtungen vergleichen. Da aber dieselben auf der Voraussetzung beruhen, dass die Anfangs- und Endzustände bei allen Versuchen gleich sind, müssen wir vor allem die Resultate jener Versuche, bei welchen die Grenztemperaturen von 0^0 verschieden waren, auf diese Temperatur reduciren. Bezüglich des Druckes braucht man keine Reduction auszuführen, da der Anfangsdruck bei allen Versuchen derselbe war, und der Enddruck ohnedem von keinem messbaren Einflusse ist. Glücklicherweise sind die erwähnten Reductionen leicht möglich, da die betreffenden Forscher die Versuche mit allen Details veröffentlicht haben. Leider ist dies mit den in der neueren Zeit durch Hrn. Berthelot[2]) gemachten Messungen über die Bildungswärme des Wassers nicht der Fall, weshalb dieselben hier nicht berücksichtigt werden können. Um diese Reduction der Verbrennungswärmen $E^{t_1}_{t_2}$, welche bei der Anfangstemperatur t_1 und der Endtemperatur t_2 bestimmt wurden, auf 0^0 vorzunehmen, muss man Folgendes überlegen. Da die Gase vor der Verbrennung mit der Temperatur der Luft t in die Ver-

---

1) C. v. Than, Wied. Ann. **13.** p. 101—103. 1881. In diesen Aufsatz haben sich leider kleine Schreibfehler in der Bezeichnung eingeschlichen. Die Glieder Apu sollten überall mit $A_1 pu$ bezeichnet sein, wo $A_1 = \frac{1}{424}$ ist. Auf p. 103 muss statt 375,43 gelesen werden 575,43, in der 17. Reihe i statt l, ebenso im linken Gliede der darauf folgenden Gleichung.

2) Berthelot, Compt. rend. **41.** p. 1241. 1881.

Digitized by Google

brennungskammer gelangt sind, enthielten sie, wenn w das Gewicht, c die specifische Wärme des Knallgases bedeutet, eine um wct grössere Wärmemenge, als wenn sie mit 0^0 in das Calorimeter gelangt wären. Diese Wärmemenge muss also von der beobachteten abgezogen werden. Wenn ferner die Endtemperatur t_2 betrug, so enthielt das gebildete Wasser, da die Hälfte der Temperaturerhöhung von t_1 auf t_2 schon berücksichtigt worden, um $\frac{1}{2}w(t_1 + t_2)$ mehr Wärme, als wenn dasselbe bis auf 0^0 abgekühlt geworden wäre. Diese Wärmemenge muss also zu der beobachteten hinzu addirt werden. Ausserdem muss man auch jene sehr kleine Wärmemenge r hinzufügen, welche als latente Wärme der in dem leeren Raume des Calorimeters vorhandenen geringen Dampfmenge enthalten war. Endlich muss man das Gewicht des Wassers auf den luftleeren Raum reduciren, wie dies bei meinen und den Versuchen der Herren Schuller und Wartha schon geschehen ist. Letztere Reduction ist sehr annähernd für w Gramme Wasser durch Multiplication der beobachteten Verbrennungswärme mit 1,00106[1]) zu erreichen. Wenn man die auf diese Art umgerechnete Verbrennungswärme mit E_0^0 bezeichnet, so hat man für alle diese Reductionen die Gleichung:

$$(8) \qquad E_0^0 = 1{,}00106\, E_{t_2}^{t_1} + \tfrac{1}{2}w(t_1 + t_2) + r - wct.$$

Bei den Versuchen des Hrn. Andrews[2]) ist $r = o$, da die Gase vor und nach der Verbrennung feucht waren, da ferner die Gase vor der Verbrennung die Anfangstemperatur des Calorimeters t_1 angenommen haben, ist $t = t_1$ zu setzen. Die Reduction auf den luftleeren Raum ist schon berücksichtigt. Da endlich die Zahl des Hrn. Andrews sich auf einen Gewichtstheil Wasserstoff bezieht, ist auch die Berücksichtigung der Stas'schen Atomgewichte überflüssig. Man hat also eigentlich für diesen Fall die Reductionsformel $E_0^0 = E_{t_2}^{t_1} + \frac{1}{2}w(t_2 + t_1) - wct_1$. Bei vier Messungen von Hrn. Andrews waren im Mittel $E_{t_2}^{t_1} = 33808$, $w = 8{,}98$, $t_1 = 18{,}50^0$, $t_2 = 20{,}575^0$. Also ist:

$$E_0^0 = 33\,888{,}40 \text{ W.-E. Andrews.}$$

1) F. Kohlrausch, Leitf. d. pr. Phys. 3. Aufl. p. 229. 1877.
2) Andrews, Pogg. Ann. **75.** p. 31. 1848.

Digitized by Google

Favre und Silbermann[1]) haben bei der Berechnung der Verbrennungswärme die ganze gebildete Wassermenge, welche bei jedem ihrer sechs Versuche im Mittel 3,245 g betrug, zu dem Wasserwerthe des Calorimeters = 2077 g hinzuaddirt. Bei der Reduction ihrer Zahl auf E_0^0 ist in Folge dessen nur die Hälfte des gebildeten Wassers hinzuzusetzen. Ferner haben sie als Aequivalentgewicht des Wassers 9 statt der Stass'schen Zahl 8,98 angenommen. Berücksichtigt man diese beiden Umstände, so ergibt sich, da die mittlere Temperaturerhöhung bei ihren Messungen 5,9723° C. betrug, statt der üblichen Zahl 34462 für $E_{t_2}^{t_1} = 34\,353{,}3$ W.-E. Bei ihren Versuchen war im Mittel $t = 9{,}014$, $t_1 = 6{,}028$, $t_2 = 12{,}000$, $r = 1{,}94$[2]), $w = 8{,}98$. Es ergibt sich aus diesen Angaben nach (8):

$$E_0^0 = 34\,426{,}23 \text{ W.-E. Favre und Silbermann.}$$

Nach dem Mittel aus sieben Beobachtungen (einem einfachen und zwei dreifachen Versuchen) des Herrn. Jul. Thomsen[3]) ist die Verbrennungswärme des Wasserstoffes, mit Berücksichtigung der Stass'schen Aequivalentgewichte, also $E_{t_2}^{t_1} = 34\,103{,}5$. Bei seinen gesammten Beobachtungen waren im Mittel $t = 18{,}18°$, $t_1 = 16{,}1507°$, $t_2 = 20{,}3094$. Der Werth von $r = 7{,}56$.[4]) Hiernach folgt aus der Gleichung (8):

$$E_0^0 = 34\,217{,}51 \text{ W.-E. Thomsen.}$$

Die Herren Schuller und Wartha haben im Mittel aus vier Versuchen gefunden, dass bei der Bildung von 8,98 g Wasser in ihrem Apparate vom Eiscalorimeter 526,971 g Quecksilber eingesogen werden.[5]) Dividirt man diese Zahl mit dem oben gefundenen Werthe von $q = 0{,}015\,287\,25$, so erhält man:

$$E_0^0 = 34\,471{,}28 \text{ W.-E. Schuller und Wartha.}$$

1) Favre und Silbermann, Ann. de chim. et de phys. [3] **34.** p. 395. 1852.

2) Das Volumen der Verbrennungskammer betrug etwa 90 ccm.

3) J. Thomsen, Pogg. Ann. **148.** p. 368—375. 1873.

4) Das Volumen der Verbrennungskammer war 500 ccm. Die latente Wärme des bei 20,3° darin enthaltenen Dampfes beträgt bei 3 Versuchen 16,08 W. E. für 18,93 g Wasser, also für 8,98 g die obige Zahl.

5) Schuller und Wartha, Wied. Ann. **2.** p. 378. 1877.

Digitized by Google

Ich selbst habe bei der Bildung von 8,98 g Wasser in verschlossenen Gefässen als Mittel aus fünf Versuchen 419,274 Eiscalorien erhalten.[1]) Um diesen Werth in gewöhnlichen Wärmeeinheiten auszudrücken, braucht man nur die Zahl mit der oben gefundenen latenten Schmelzwärme des Wassers $l = 80{,}667$ zu multipliciren. Hierdurch erhält man:

$$E_0^0 = 33\,821{,}78 \text{ W.-E. Than.}$$

In der folgenden Uebersicht sind die gewonnenen Zahlen nach den oben angenommenen Versuchsgruppen zusammengestellt.

Im Jahre	Anzahl der Beobachtungen	Verbrennungswärme	Differenz	Differenz in %	Die Verbrennungskammer war
1848 Andrews	4	$E_v = 33888{,}40$ W.-E.	—	—	1) vollkommen geschlossen
1881 Than . . .	5	$E_v = 33821{,}78$ „ „	+66,62	+0,19	
1873 Thomsen	7	$E_p' = 34217{,}51$ „ „	—	—	2) vollkommen offen
1852 Favre u. Silbermann	6	$E_p'' = 34426{,}23$ „ „	—	—	3) unvollkommen offen
1877 Schuller u. Wartha	4	$E_p'' = 34471{,}28$ „ „	−45,05	−0,14	

Man sieht, dass die von verschiedenen Forschern nach derselben Versuchsgruppe ausgeführten Beobachtungen, wo solche vorliegen, recht gut übereinstimmen. Nachdem auf diese Art alle bisher detaillirt veröffentlichten Werthe der Verbrennungswärme des Wasserstoffes auf dieselben Anfangs- und Endzustände reducirt, und alle auf dieselbe Einheit bezogen dargestellt sind, können wir darauf die oben gefundenen Gleichungen (4)—(7) anwenden und die einzelnen Versuchsergebnisse mit einander vergleichen. In diesen Gleichungen ist $A = \frac{1}{424}$, $P = 10\,333\,000$ g, $V = 0{,}016\,737\,67$ cm[2]), der Werth von $APV = 407{,}90$ Grammcalorien von 15° C. Nimmt man bei dieser Vergleichung zum Ausgangspunkte meinen Werth E_v als den einfachsten, von jeder äusseren Arbeit freien an, und benutzt man zu diesem Zwecke die Gleichungen (4) und (5), so erhalten wir folgende Resultate:

1) C. v. Than, Wied. Ann. **13.** p. 98. 1881.

2) Der Unterschied des Volumens von 8,98 g Knallgas und Wasser bei 0° und 0,76 m Druck.

Digitized by Google

Verbrennungswärme des Wasserstoffes bei constantem Volumen = E_v		Differenz in Calor.	Differenz in %
1) Das directe Ergebniss der Versuche von Than	33821,78	—	—
2) Das directe Ergebniss der Versuche von Andrews	33888,40	+66,62	+0,19
3) Berechnet nach Gl. (4) aus den Versuchen von Thomsen	33809,61	−11,97	−0,04
4) Berechnet nach Gl. (5) aus den Versuchen von Favre und Silbermann	33746,40	−75,38	−0,22
5) Berechnet nach Gl. (5) aus den Versuchen von Schuller und Wartha	33791,40	−30,38	−0,09[1])

Es ist nicht ohne Interesse, diese Versuche auch so zu vergleichen, dass man dieselben auf die des Hrn. Jul. Thomsen bei constantem Drucke bezieht, was mit Hülfe der Gleichungen (6) und (7) sehr leicht geschehen kann.

Verbrennungswärme des Wasserstoffes bei constantem Drucke	E_p	Differenz in Calor.	Differenz in %
6) Das directe Ergebniss der Versuche von Thomsen	34217,51	—	—
7) Berechnet nach Gl. (6) aus den Versuchen von Than	34229,68	+12,17	+0,04
8) Berechnet nach Gl. (6) aus den Versuchen von Andrews	34296,50	+78,99	+0,23
9) Berechnet nach Gl. (7) aus den Versuchen von Favre und Silbermann	34154,30	−63,21	−0,19
10) Berechnet nach Gl. (7) aus den Versuchen von Schuller und Wartha	34199,30	−22,21	−0,07

Die Uebereinstimmung dieser verschiedenen Zahlen entspricht genau der bei den einzelnen Beobachtungen angewendeten Vorsichtsmaassregeln und der Zuverlässigkeit der befolgten calorimetrischen Methoden. Diese Uebereinstimmung lässt bei den Beobachtungen von Thomsen, Schuller-Wartha und mir nichts zu wünschen übrig. Die beiden letzteren Zahlen wurden bekanntlich mit dem Eiscalorimeter ausgeführt, also mittelst eines Instrumentes, dessen Zuver-

1) Nach meiner früheren Berechnung war der Unterschied −0,11 %. Diese unbedeutende Abweichung rührt theils von den weniger verlässlichen Werthen, die früher verwendet wurden, theils von den unvermeidlichen kleinen Rechnungsfehlern her.

Digitized by Google

lässigkeit nach den bisher gemachten Erfahrungen wohl jeden Zweifel ausschliesst. Die Zahl des Hrn. Thomsen verdient unter den mit dem Wassercalorimeter gemachten Versuchen nicht nur deshalb mehr Vertrauen, weil die Correctionen der Wärmeverluste nach besseren Methoden erfolgte, wie bei denen von Andrews und Favre-Silbermann, sondern deswegen, weil die Anzahl der Beobachtungen eine zahlreiche war (7), und weil bei seinen Versuchen sich grosse Wassermengen (etwa 19 g) gebildet hatten, welche mit mehr Sorgfalt gewogen wurden, wie dies bei den früheren Versuchen der Fall war. Die Fehler in der Bestimmung der Menge des gebildeten Wassers beeinflussen aber bei kleineren Wassermengen die Resultate mehr, als die kleinen Differenzen in der befolgten Methode der Correctionen bei der Berechnung der Wärmeverluste des Wassercalorimeters.

Am entschiedensten beweisen aber diese Zahlen, dass die früher geschilderte Beziehung der drei Versuchsgruppen eine richtige ist. Man darf nach dem Mitgetheilten die factisch vorhandene Differenz von 254 Calorien oder 0,74% bei den Versuchen der Herren Thomsen und Schuller-Wartha den Beobachtungsfehlern nicht zuschreiben, welche sich nach obiger Auffassung auf 22 Calorien, d. i. auf 0,07% des ganzen Werthes der Verbrennungswärme reducirt. Mit anderen Worten, man darf die in unvollkommen offenen Gefässen bestimmte Verbrennungswärme, also die Versuche der Herren Favre-Silbermann und Schuller-Wartha, nicht als die Verbrennungswärme bei constantem Drucke ansehen. Bei diesen Versuchen war der äussere Druck offenbar bedeutend grösser, als der Druck des Dampfes in der Schicht der Dampfatmosphäre, wo die Condensation stattfand, worauf es eben ankommt. Diese irrthümliche Verwechselung der beiden Versuchsgruppen, zu denen sich auch noch häufig jene hinzugesellte, als ob überhaupt kein principieller Unterschied zwischen den drei verschiedenen Versuchsgruppen vorhanden wäre, verursachte leider so lange Zeit den Widerspruch, welcher bei den Angaben der verschiedenen Forscher gerade bei diesem Fundamentalwerthe der Thermochemie unlösbar zu sein schien. Ich glaube, dass

Digitized by Google

es mir durch die oben entwickelten Grundsätze gelungen ist, diese scheinbaren Widersprüche endgültig zu lösen.

Sehr bedauerlich sind die Consequenzen dieser Verwechselung unter anderem bei den Berechnungen der Bildungswärmen organischer Verbindungen, namentlich, wenn sie eine grössere Anzahl Wasserstoffatome im Molecül enthalten. Die Verbrennungswärme solcher Verbindungen ist bei constantem Drucke ausgeführt worden, sofern ihre Verbrennungswärme wegen der Bildung der nicht condensirbaren Kohlensäure überhaupt nicht unter Bedingungen bestimmt werden kann, welche jenen, die bei der Verbrennung des Wasserstoffes nach der dritten Versuchsgruppe realisirt waren, entsprechen. Bei der Berechnung der Bildungswärme solcher Verbindungen wurde für je einen Gewichtstheil Wasserstoff eine um 272 W.-E. $= \frac{1}{2} APV$ zu grosse Zahl verwendet, sofern man die Favre-Silbermann'sche Zahl benutzt hat. Dieser Fehler beträgt bei Verbindungen mit 12 Atomen Wasserstoff mehr als 3000 W.-E., welche in einzelnen Fällen einen sehr ansehnlichen Theil der gesammten Bildungswärme ausmachen kann. Alle diese Zahlen bedürfen also einer gründlichen Revision, damit die weiteren Fortschritte der Thermochemie durch solche Irrthümer nicht ernstlich gefährdet werden.

Von nun an darf man daher die Favre-Silbermann'schen, sowie die Schuller-Wartha'schen Zahlen zu solchen Berechnungen nicht verwenden. Die Resultate mahnen neuerdings daran, wie dies die Geschichte der Wissenschaft schon so oft gelehrt hat, dass zu einem wirklichen gesunden Fortschritte, namentlich bei einem so neuen Wissenszweige, wie die Thermochemie, der Wissenschaft durch eine bedächtige und gewissenhafte Prüfung der Fundamentalthatsachen mehr gedient wird, als durch eine zu hastige Anhäufung von zweifelhaften Angaben, welche der richtigen Erkenntniss oft unabsehbare Hindernisse in den Weg legen.

Als Ergebniss der vorhergehenden Untersuchungen stellt sich also heraus, dass bei 0^0 und bei dem Drucke von einer Atmosphäre die Verbrennung des Wasserstoffes und die Bildungswärme des Wassers (von 17,96 Gewichtsthln.) folgende Werthe haben:

Digitized by Google

	Verbrennungswärme	Bildungswärme
bei constantem Volumen E_v =	33821,78 W.-E.	67643,56 W.-E.
bei constantem Drucke E_p =	34217,51 W.-E.	68435,02 W.-E.

Hr. A. Schuller hat in der Sitzung der ungarischen Academie der Wissenschaften vom 20. Juni l. J. in einem Vortrage: „Ueber die Bildungswärme des Wassers" die Behauptung aufgestellt, dass der Unterschied zwischen der Verbrennungswärme des Wasserstoffes nach den von ihm und Hrn. Wartha ausgeführten Versuchen[1]) einerseits und nach meinen Beobachtungen andererseits nicht $APV + \frac{3}{2}APV$ sein könne, wie ich dieselbe früher experimentell gefunden habe[2]), sondern nur APV betragen müsse. Da aber meine Versuchsresultate dann mit denen der seinigen nicht in Uebereinstimmung zu bringen waren, so mussten nach seiner Ansicht meine Resultate die fehlerhaften sein. Ohne irgend welche Thatsachen beizubringen, erklärt Hr. Schuller, dass meine noch wenig erprobte Methode mit Fehlern behaftet sei, welche die Abweichung unserer Resultate erkläre.

Hr. Schuller behauptet ferner, dass meine Berechnung der wahren chemischen Energie unrichtig sei, weil es nach ihm nicht einerlei wäre, ob sich der während der Verbrennung im geschlossenen Gefässe gebildete Wasserdampf bei 0° oder bei 96,4° condensirte. Da dies mit dem bekannten Satze, dass die Aenderung der inneren Energie durch den Anfangs- und Endzustand vollkommen bestimmt ist und in keiner Weise von den Zwischenzuständen abhängt, in offenbarem Widerspruche steht, bedarf diese Einwendung keiner weiteren Widerlegung.

Die sonst wichtige Frage nach der wahren chemischen Energie ist bei dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft noch so zu sagen eine offene, nicht einmal bestimmt definirte. So lange noch viele wichtige, hierher gehörige Thatsachen mit Sicherheit nicht festgestellt sind, ist eine Discussion derlei noch nicht spruchreifen Fragen für die Wissenschaft wenig erspriesslich und bewirkt oft mehr Verwirrung als Klärung.

1) Schuller und Wartha, Wied. Ann. **2.** p. 371. 1877.
2) C. v. Than, Wied. Ann. **18.** p. 101. 1881.

Digitized by Google

Von höchster Bedeutung ist aber gegenwärtig für die Wissenschaft die Begründung sicherer Methoden und Thatsachen bezüglich der bei den chemischen Processen entstehenden Wärmemengen. Dies war der ausgesprochene, von der Academie unterstützte Zweck meiner Untersuchungen. Da Hr. Schuller gerade die richtige Lösung dieser Aufgabe durch seine obenerwähnte Behauptung angegriffen hat, lege ich blos auf die Widerlegung dieser Behauptung ein Gewicht, umsomehr, da dann die übrigen Einwendungen als einfache Consequenzen nothwendigerweise hinfällig werden.

Hr. Schuller geht bei der Begründung seiner obigen Behauptung von der nicht bewiesenen Annahme aus, dass bei seinen Versuchen der Druck im Inneren der Flammenatmosphäre in den Dampfschichten, wo sich die Condensation vollzieht, genau gleich dem äusseren Drucke war; ferner von der weiteren Annahme, dass unter seinen Versuchsbedingungen eine Contraction während der Verbrennung stattfinde. Nach dem, was ich im Vorhergehenden unter den Punkten 2) und 3) über diese Versuchsbedingungen auseinandergesetzt habe, sind aber die fraglichen Annahmen vollkommen unzulässig. Man muss im Gegentheil auf Grund meiner Versuche über die Verbrennungswärme des Wasserstoffes bei constantem Volumen annehmen, dass eine Contraction bei den Versuchen der Herren Schuller und Wartha nicht stattfinden konnte, und dass eine bedeutende Druckdifferenz zwischen dem äusseren Drucke der einströmenden Gase und der Spannung des sich condensirenden Wasserdampfes vorhanden gewesen. Hieraus folgt, dass das Wärmeäquivalent der bei der Condensation des Wasserdampfes geleisteten eigentlichen äusseren Arbeit $\frac{2}{3}APV$ ist; während durch die Druckdifferenz eine Energie der fortschreitenden Bewegung erzeugt wird, deren Wärmeäquivalent APV beträgt, sodass im ganzen der thatsächlich von mir experimentell gefundene Unterschied von $APV + \frac{2}{3}APV$ zwischen unseren Versuchen vorhanden sein muss. Der Irrthum, welchen Hr. Schuller durch seine obigen Annahmen begangen hat, ist genau auf denselben Grund zurückzuführen, welcher den Widerspruch zwischen den bekannten

Digitized by Google

Versuchen von Hirn[1]) und Regnault über die latente Wärme des Wasserdampfes verursacht hat. Dies ist von E. Verdet[2]) sehr klar beschrieben und erklärt. Hier sieht man ganz deutlich, warum die Versuche von Hirn mit den Regnault'schen Versuchen im Widerspruche sind. Es ist dies ein getreues Bild der fehlerhaften Bedingungen, welche bei den Versuchen der Herren Schuller und Wartha realisirt waren. Zufolge dessen ist Hr. Schuller nicht berechtigt, seine Versuchsbedingungen mit denen der Regnault'schen Versuche über die latente Wärme des Wasserdampfes, auf welche er sich mit besonderer Vorliebe bezieht, zu identificiren. Bei den Versuchen von Regnault war bekanntlich die grösste Sorgfalt darauf verwendet, und auch alle Bürgschaften waren dafür vorhanden, dass der Druck in allen Theilen seines ausgedehnten Apparates überall vollkommen gleich sei, dass daher die Condensation des Dampfes in der mit der äusseren Atmosphäre direct communicirenden und sehr geräumigen Condensationskammer (etwa 6 lit.) nur unter solchen Umständen stattfinden könne, unter welchen die Möglichkeit der Erlangung einer bedeutenden Geschwindigkeit des einströmenden Dampfes zufolge von Druckdifferenzen vollkommen ausgeschlossen war. Diese Bedingungen waren bei den Versuchen der Herren Schuller und Wartha hauptsächlich dadurch, dass die Verbrennungskammer sehr klein und auf 0° gekühlt gewesen, während der Hahn N abgeschlossen war, gerade so wie bei den Hirn'schen Versuchen, nicht erfüllt. Es kommt offenbar in dieser Beziehung auf dasselbe heraus, ob Wasserdampf oder verbrennendes Knallgas in die geschlossene Condensationskammer unter bedeutender Druckdifferenz eingeführt wird. Verdet spricht sich in dieser Beziehung folgendermassen aus: „Toute mesure calorimétrique dans laquelle il s'est produit une variation d'énergie sensible un peu considérable sans qu'on en ait tenu compte est une expérience défectueuse." An einer anderen Stelle sagt er:

1) Hirn, Rech. sur l'équiv. méc. de la chal. p. 154. 167. 1858.

2) E. Verdet, Théor. méc. de la chal. 1. p. 67 und 73. Paris 1868 (deutsche Bearb. von Rühlmann, 1. p. 216).

Digitized by Google

„C'est seulement dans le cas des vapeurs que des erreurs ont pu et peuvent encore être commises. Tout expérience sur les chaleurs latentes de vaporisation, où l'on n'applique pas à la vapeur qui se condense un travail extérieur précisément égal au travail qu' elle a développé en se formant, est vicieuse en un point essentiel et ne peut donner de résultat certain etc." Dies ist der wahre Grund, weshalb nach der Auffassung des Hrn. Schuller unsere Versuche nicht übereinstimmen können, geradeso wie die Versuche von Hirn und Regnault. Verdet[2]) und Zeuner[3]) sprechen ihr Bedauern darüber aus, dass man in ähnlichen Fällen die aus der vernichteten lebendigen Kraft hervorgebrachten Wärmemengen, welche eben die Versuche unsicher machen, nicht berechnen könne. Ist meine Interpretation richtig, so verschwindet diese Unsicherheit und die Versuche der Herren Schuller und Wartha sind dann für die Wissenschaft zu verwerthen.[1])

Um Gewissheit zu erlangen, unterwarf ich zur endgültigen Erledigung der obschwebenden Frage, dieselbe einer neuen experimentellen Prüfung. Zu diesem Behufe stellte ich nach der Bestimmung des Quecksilberwerthes der gewöhnlichen Wärmeeinheit jene Vergleichung der Angaben verschiedener Forscher bezüglich der Verbrennungswärme des Wasserstoffes an, welche ich im Vorhergehenden beschrieb. Aus Gründen, die ich dort namhaft gemacht habe, ist daran nicht zu zweifeln, dass die Versuchsbedingungen des Hrn. J. Thomsen genau jenen Bedingungen entsprechen, die Regnault bei der Messung der latenten Wärme des Wasserdampfes beobachtet hat. Gerade diese Bedingungen sind aber bei den Versuchen der Herren Schuller und Wartha, sowie bei denen von Favre-Silbermann, wie ich oben nachgewiesen habe, nicht erfüllt gewesen. Ist dies richtig, so muss der Unterschied zwischen meinen Versuchsresultaten und jenen des Hrn. Thomsen gerade APV sein,

1) Verdet, l. c. Note J zu der Einleitung.
2) Verdet, l. c. p. 67.
3) Zeuner, Lehrb. der mech. Wärmetheorie 2. p. 265. 1866.

Digitized by Google

wie dies Hr. Schuller für seine Beobachtungen in Anspruch nimmt. Andererseits muss der Unterschied zwischen der Thomsen'schen Zahl und dem Ergebnisse der Versuche von den Herren Schuller und Wartha genau $\frac{3}{4}APV$ betragen. Dies ist wirklich der Fall, denn die auf diese Art berechneten Verbrennungswärmen bei constantem Drucke zeigen im ersteren Falle nur 0,04 %, im zweiten 0,07 % Differenz, also Differenzen, die bei Vergleichung experimentell bestimmter Werthe überhaupt nichts zu wünschen übrig lassen.

Da nach dem Obigen die Einwendungen und Behauptungen des Hrn. Schuller nur daraus entspringen konnten, dass er das Wesen seiner eigenen Versuche nicht richtig aufgefasst hat, so betrachte ich diese Einwendungen auf Grund der in dieser Abhandlung beigebrachten Thatsachen als widerlegt. Aus denselben Thatsachen geht für die Richtigkeit der von mir befolgten Methode und der dadurch erhaltenen Verbrennungswärme des Wasserstoffes von neuem eine jeden Zweifel ausschliessende Bestätigung hervor.

Payerbach, Juli 1881.

III. *Ueber Wärmeleitung in einem System von Cylindern, und über die experimentelle Bestimmung der Leitungsfähigkeit des Wassers;* von *H. Lorberg* in Strassburg.

(Fortsetzung von p. 308.)

§ 3. Näherungsweise Berechnung bis zur ersten Potenz der β incl.

Nach den Gl. (12) ist ganz allgemein:

$$p_{i\tau}^2 - p_{i+1,\tau}^2 = 2\varrho\,\varepsilon_i(1 - \beta\mu_{i\tau}),$$

wo in $\beta\mu_{i\tau}$ alle Glieder zusammengefasst sind, welche in β_i und β_{i+1} von höherer als der ersten Ordnung sind. Dadurch gehen die Gl. (6) über in:

Digitized by Google

$$(13)\quad \begin{cases} B_{i+1,\tau} = \delta_i \dfrac{\lambda_{i+1,\tau}}{1-\beta\mu_{i\tau}} (\cos q_{i\tau} B_{i\tau} - q_{i\tau} \sin q_{i\tau} C_{i\tau}) \\ \qquad + \delta_i 2\varrho\, \varepsilon_i \lambda_{i+1,\tau} \sum_{\tau'} \dfrac{\cos q_{i\tau'} B_{i\tau'} - q_{i\tau'} \sin q_{i\tau'} C_{i\tau'}}{p_{i\tau'}^2 - p_{i+1,\tau}^2} \\ C_{i+1\,\tau} = \dfrac{\lambda_{i+1,\tau}}{1-\beta\mu_{i\tau}} \left(\dfrac{\sin q_{i\tau}}{q_{i\tau}} B_{i\tau} + \cos q_{i\,\tau} C_{i\tau} \right) \\ \qquad + 2\varrho\, \varepsilon_i \lambda_{i+1,\tau} \sum_{\tau'} \dfrac{\dfrac{\sin q_{i\tau'}}{q_{i\tau'}} B_{i\tau'} + \cos q_{i\tau'} C_{i\tau'}}{p_{i\tau'}^2 - p_{i+1,\tau}^2} \end{cases}$$

wo $\sum_{\tau'}$ bedeutet, dass in der Summe das Glied $\tau' = \tau$ auszulassen ist. Wir schreiben diese Gleichungen abkürzend:

$$(13_a)\quad \begin{cases} B_{i+1,\tau} = b_{i\tau} B_{i\tau} + c_{i\tau} C_{i\tau} + \varepsilon_{i\tau'} \sum_{\tau'} b'_{i\tau'} B_{i\tau'} + c'_{i\tau'} C_{i\tau'}, \\ C_{i+1,1} = \beta_{i\tau} B_{i\tau} + \gamma_{i\tau} C_{i\tau} + \varepsilon_{i\tau'} \sum_{\tau'} \beta'_{i\tau'} B_{i\tau'} + \gamma'_{i\tau'} C_{i\tau'}. \end{cases}$$

Die Auflösungen dieser Gleichungen, unter Berücksichtigung der Gl. $C_{1\tau} = 0$, erhalten ganz allgemein die Form:

$$(14)\quad \begin{cases} B_{i\tau} = a_{i\tau} B_{1\tau} + \varepsilon_{\tau'} \sum_{\tau'} a'_{i\tau'} B_{1\tau'}, \\ C_{i\tau} = \alpha_{i\tau} B_{1\tau} + \varepsilon_{\tau'} \sum_{\tau'} \alpha'_{i\tau'} B_{1\tau'}, \end{cases}$$

wo ε ein Factor von der Ordnung der ε_i oder β_i ist, und die Gl. (6_b) geht über in:

$$(H_{n\tau} a_{n\tau} - \alpha_{n\tau}) B_{1\tau} = -\varepsilon_{\tau'} \sum_{\tau'} (H_{n\tau} a'_{n\tau'} - \alpha'_{n\tau'}) B_{1\tau'}.$$

Setzen wir nun $B_{1\sigma} = 1$, so gibt die letzte Gleichung:

$$(a)\qquad H_{n\sigma} a_{n\sigma} - \alpha_{n\sigma} = -\varepsilon_{\tau'} \sum_{\sigma} (H_{n\sigma} a'_{n\tau'} - \alpha'_{n\tau'}) B_{1\tau'},$$

und wenn τ von σ verschieden ist:

$$(b)\quad \begin{cases} (H_{n\tau} a_{n\tau} - \alpha_{n\tau}) B_{1\tau} \\ \quad = -\varepsilon (H_{n\tau} a'_{n\sigma} - \alpha'_{n\sigma}) - \varepsilon_{\tau'} \sum_{\tau,\sigma} (H_{n\tau} a'_{n\tau'} - \alpha'_{n\tau'}) B_{1\tau'}. \end{cases}$$

Die letzte Gl. zeigt, dass für jedes von σ verschiedene τ $B_{1\tau}$ von der Ordnung ε, also die rechte Seite der Gl. (a)

Digitized by Google

von der Ordnung ε^2 ist; mit Vernachlässigung von ε^2 erhalten wir also aus (a) und (b) an Stelle der allgemeinen Gleichungen (9) und (8):

(I) $$H_{n\sigma}\, a_{n\sigma} - \alpha_{n\sigma} = 0,$$

(II) $$\begin{cases} B_{1\tau} = -\varepsilon \dfrac{H_{n\tau}\, a'_{n\sigma} - \alpha'_{n\sigma}}{H_{n\tau}\, a_{n\tau} - \alpha_{n\tau}} \ (\tau \text{ von } \sigma \text{ verschieden}), \\ B_{1\sigma} = 1, \qquad C_{1\tau} = 0 \text{ für jedes } \tau, \end{cases}$$

und weiter aus (14) für $i > 1$:

(II$_a$) $$\begin{cases} B_{i\sigma} = a_{i\sigma}, \qquad C_{i\sigma} = \alpha_{i\sigma}. \\ B_{i\tau} = a_{i\tau} B_{1\tau} + \varepsilon a'_{i\sigma} = \varepsilon \left[a'_{i\sigma} - \dfrac{a_{i\tau}(H_{n\tau}\, a'_{n\sigma} - a'_{n\sigma})}{H_{n\tau}\, a_{n\tau} - \alpha_{n\tau}} \right], \\ C_{i\tau} = \alpha_{i\tau} B_{1\tau} + \varepsilon \alpha'_{i\sigma} = \varepsilon \left[\alpha'_{i\sigma} - \dfrac{\alpha_{i\tau}(H_{n\tau}\, a'_{n\sigma} - \alpha'_{n\sigma})}{H_{n\tau}\, a_{n\tau} - \alpha_{n\tau}} \right]. \end{cases}$$

Was die wirkliche Darstellung der $a_{i\tau}$ etc. betrifft, so folgt aus (13$_a$) und (14), wenn wir den Index τ zur Abkürzung fortlassen:

(c) $$a_{i+1} = b_i a_i + c_i \alpha_i, \qquad \alpha_{i+1} = \gamma_i \alpha_i + \beta_i a_i,$$

woraus, wenn wir:

(d) $$p^i_i = 1, \quad p^i_{i-1} = -\left(\frac{c_{i+1}}{c_i}\gamma_i + b_{i+1}\right), \quad p^i_{i-2} = c_{i+1}\left(\frac{b_i}{c_i}\gamma_i - \beta_i\right)$$

setzen, für die a_i die Recursionsgleichung folgt:

$p^i_i a_{i+2} + p^i_{i-1} a_{i+1} + p^i_{i-2} a_i = 0 \ (i = 1,2 \ldots n-2, \ a_1 = 1, \ a_2 = b_1)$.

Aus letzterer Gl. ergibt sich:

(15) $$\begin{cases} a_{i\tau} = (b_{1\tau} b_{2\tau} + \beta_{1\tau} c_{2\tau})\, P^1_{i-2} - b_{1\tau} c_{3\tau}\left(\dfrac{b_{2\tau}}{c_{2\tau}}\gamma_{2\tau} - \beta_{2\tau}\right) P^2_{i-2} \\ a_{1\tau} = 1, \qquad a_{2\tau} = b_{1\tau}, \end{cases}$$

wo P^1_{i-2}, P^2_{i-2} nach der gewöhnlichen Bezeichnungsweise Unterdeterminanten der Determinante $P = \Sigma \mp p^1_1 p^2_2 \ldots p^n_{n-2} = 1$ sind, in welcher p^i_{i-2}, p^i_{i-1}, p^i_i die in Gl. (d) angegebenen Werthe haben, während alle übrigen Elemente $= 0$ sind. Ferner folgt aus (c):

(15$_a$) $$\begin{cases} \alpha_{i\tau} = \dfrac{\gamma_{i-1,\tau}}{c_{i-1,\tau}} a_{i\tau} - \left(\dfrac{b_{i-1,\tau}}{c_{i-1,\tau}}\gamma_{i-1,\tau} - \beta_{i-1,\tau}\right) a_{i-1,\tau}, \\ \alpha_{1\tau} = 0, \qquad \alpha_{2\tau} = \beta_{1\tau}. \end{cases}$$

Digitized by Google

Endlich geben die Gl. (13_a) und (14), wenn wir:

$$\frac{\varepsilon_i}{\varepsilon}(b'_{i\sigma}\,a_{i\sigma}+c'_{i\sigma}\,\alpha_{i\sigma})=r_{i\sigma},\qquad \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon}(\beta'_{i\sigma}\,a_{i\sigma}+\gamma'_{i\sigma}\,\alpha_{i\sigma})=\varrho_{i\sigma}$$

setzen:

$$a'_{i+1,\sigma}=b_{i\tau}\,a'_{i\sigma}+c_{i\tau}\,\alpha'_{i\sigma}+r_{i\sigma},\qquad \alpha'_{i+1,\sigma}=\beta_{i\tau}\,a'_{i\sigma}+\gamma_{i\tau}\,\alpha'_{i\sigma}+\varrho_{i\sigma},$$

woraus:

$$p^i_i a'_{i+2}+p^i_{i-1}\,a_{i+1}+p^i_{i-2}\,a'_i=-\frac{c_{i+1,\tau}}{c_{i\tau}}(\gamma_{i\tau}r_{i\sigma}-c_{i\tau}\varrho_{i\sigma})+r_{i+1,\sigma}=f_i$$

und hieraus:

$$\begin{cases} a'_{i\sigma}=\sum_1^{i-2} P^i_{i-2}\,(f_s-\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon}b'_{1\sigma}p^s_0), \quad a'_{1\sigma}=0, \quad a'_{2\sigma}=\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon}b'_{1\sigma}, \\ \alpha'_{i\sigma}=\frac{\gamma_{i-1,\tau}}{c_{i-1,\tau}}\,a'_{i\sigma}-\left(\frac{b_{i-1,\tau}}{c_{i-1,\tau}}\,\gamma_{i-1,\tau}-\beta_{i-1,\tau}\right)\alpha'_{i-1,\sigma}+\varrho_{i-1,\sigma}-\frac{\gamma_{i-1,\tau}}{c_{i-1,\tau}}r_{i-1,\sigma} \\ \alpha'_{1\sigma}=0, \quad \alpha'_{2\sigma}=\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon}\beta'_{1\sigma}. \end{cases}$$

Hierin ist mit dem angenommenen Grade der Annäherung nach (13) und (13_a) zu setzen:

$$(17)\quad \begin{cases} \lambda_{i\tau}=1 \ (\text{nur } \lambda_{i0}=1-\tfrac{1}{2}\varrho\,\beta_i), \\ \frac{\lambda_{i+1,\tau}}{1-\beta\mu_{i\tau}}=\nu_{i\tau}=1 \ (\text{nur } \nu_{i0}=1-\tfrac{1}{2}\varrho\,\varepsilon_i), \\ b_{i\tau}=\delta_i\,\nu_{i\tau}\cos q_{i\tau}, \quad c_{i\tau}=-\delta_i\,\nu_{i\tau}\,q_{i\tau}\sin q_{i\tau}, \\ \beta_{i\tau}=\nu_{i\tau}\frac{\sin q_{i\tau}}{q_{i\tau}}, \quad \gamma'_{i\tau}=\nu_{i\tau}\cos q_{i\tau}, \end{cases}$$

$$(17_a)\quad \begin{cases} b'_{i\sigma}=2\varrho\,\delta_i\frac{\cos q_{i\sigma}}{\pi_\sigma^2-\pi_\tau^2}, \quad c'_{i\sigma}=-2\varrho\,\delta_i\frac{q_{i\sigma}\sin q_{i\sigma}}{\pi_\sigma^2-\pi_\tau^2}, \\ \beta'_{i\sigma}=2\varrho\frac{\sin q_{i\sigma}}{q_{i\sigma}(\pi_\sigma^2-\pi_\tau^2)}, \quad \gamma'_{i\sigma}=2\varrho\frac{\cos q_{i\sigma}}{\pi_\sigma^2-\pi_\tau^2}. \end{cases}$$

Schliesslich gehen die Gleichungen (11) und (11_a) über in:

$$(18)\quad \begin{cases} Z_{\sigma s}=2\,i\sum_1^n \xi_i\,\zeta_i\,Z'_{i0}+\frac{2}{\pi_\sigma^2}i\sum 2\varrho\,\beta_i\,\xi_i\,\zeta_i\,Z'_{i\sigma}, \\ N_{\sigma s}=i\sum\frac{\xi_i\,\zeta_i}{\lambda_{i\sigma}}N'_{i\sigma}, \end{cases}$$

wobei für $\sigma=0$ das zweite Glied in $Z_{\sigma s}$ wegfällt.

Digitized by Google

Für $n=3$, den Fall des Weber'schen Problems, ergibt sich aus den vorstehenden Formeln, wenn man $\operatorname{tg} q_{i\tau}/q_{i\tau} = G_{i\tau}$ setzt:

$$(19)\begin{cases} a_{1\tau} = 1, \ \alpha_{1\tau} = 0, \\ a_{2\tau} = b_{1\tau} = \delta_1 \nu_{1\tau} \cos q_{1\tau}, \ \alpha_{2\tau} = \beta_{1\tau} = \nu_{1\tau} \dfrac{\sin q_{1\tau}}{q_{1\tau}}, \\ a_{3\tau} = b_{1\tau} b_{2\tau} + \beta_{1\tau} c_{2\tau} = \delta_2 \nu_{1\tau} \nu_{2\tau} \cos q_{1\tau} \cos q_{2\tau} (\delta_1 - q_{2\tau}^2 G_{1\tau} G_{2\tau}) \\ \alpha_{3\tau} = b_{1\tau} \beta_{2\tau} + \beta_{1\tau} \gamma_{2\tau} = \nu_{1\tau} \nu_{2\tau} \cos q_{1\tau} \cos q_{2\tau} (G_{1\tau} + \delta_1 G_{2\tau}) \end{cases}$$

und die Gl. (I) zur Bestimmung von $\mu_{\sigma s}$ geht über in:

$$(20) \qquad \frac{G_{1\sigma} + \delta_1 G_{2\sigma}}{\delta_1 - q_{2\sigma}^2 G_{1\sigma} G_{2\sigma}} = \delta_2 \frac{1 + \lambda G_{3\sigma}}{q_{3\sigma}^2 G_{3\sigma} - \lambda} = \delta_2 H_{3\sigma},$$

wo: $$G_{i\sigma} = \frac{\operatorname{tg} q_{i\sigma}}{q_{i\sigma}}, \quad q_{i\sigma}^2 = \xi_i^2 \left(\frac{\mu_{s\sigma}^2}{a_i^2} - \frac{p_{i\sigma}^2}{\varrho^2} \right).$$

Der Fall $n = 2$ ist in dem Falle $n = 3$ enthalten, wenn man $\xi_1 = 0$, also $q_{1\tau} = 0$, $1/\delta_1 = 0$ setzt, wodurch die Gl. (20) übergeht in: $G_{2\sigma} = \delta_2 H_{3\sigma}$.

Dass alle Wurzeln $\mu_{\sigma s}^2$ der Gl. (20) reell sind, ist schon oben bewiesen. Dass sie aber auch sämmtlich positiv sind, wie es sein muss, wenn sie eine physikalische Bedeutung haben sollen, folgt mit Hülfe der Gl. (3) daraus, dass nicht alle drei Grössen $q_{i\sigma}^2 < 0$ sein können, da dann die linke Seite der Gl. (20) positiv, die rechte negativ sein würde. (Dasselbe lässt sich von der allgemeinen Gl. (I) durch Verwandlung von $\alpha_{n\sigma}/a_{n\sigma}$ in einen Kettenbruch zeigen). Für alle Werthe von q^2 von $-\infty$ bis $+\infty$ ist G eine wachsende, H eine abnehmende Function von q^2 oder μ^2 zwischen je zwei Grenzen, zwischen denen sie nicht unendlich wird. Die Function:

$$F = \frac{G_1 + \delta_1 G_2}{\delta_1 - q_2^2 G_1 G_2}$$

wird nur unendlich, wenn der Nenner 0 wird, d. h. wenn $q_2 \operatorname{tg} q_2 = \delta_1 q_1 \operatorname{ctg} q_1$ ist; diese Gleichung hat in jedem Intervall $q_2 = \pi(2n-1)/2$, $\pi(2n+1)/2$ wenigstens eine Wurzel. Setzen wir nun $F = G_2 + K$, wo:

$$K = \frac{1 + q_2^2 G_2^2}{\dfrac{\delta_1}{G_1} - q_2^2 G_2} = \frac{1 + q_2^2 G_2^2}{N},$$

so ist nach dem oben Bemerkten N eine abnehmende Function von μ^2, also geht zwischen je zwei solchen Wurzeln K und folglich

Digitized by Google

auch F von $-\infty$ zu $+\infty$, während H abnimmt; mithin hat die Gl. (20) zwischen je zwei Wurzeln der Gleichung $q_2 \operatorname{tg} q_2 = \delta_1 q_1 \operatorname{ctg} q_1$ wenigstens eine (reelle) Wurzel.

§ 4. Wasser zwischen zwei Kupferplatten.

Setzen wir $\xi_1/\xi_3 = \varkappa$, so wird, wenn der erste und dritte Cylinder von demselben Stoffe sind, $q_1 = \varkappa q_3$, $1/\delta_1 = \varkappa \delta_2$. Bezeichnen wir von jetzt an der Bequemlichkeit halber die auf den zweiten Körper (das Wasser) bezüglichen Grössen mit k etc., die auf den dritten (die obere Kupferplatte) bezüglichen mit k_1 etc. und setzen:

$$\frac{\xi_1}{\xi}\frac{k}{k_1} = \delta, \quad \frac{\xi\,\zeta}{\xi_1\,\zeta_1} = \alpha, \tag{21}$$

also:

$$\frac{a^2}{a_1^2}\frac{\xi_1^2}{\xi^2} = \frac{\delta}{\alpha},$$

so geht die Gl. (20) über in:

$$\frac{\dfrac{\operatorname{tg} q_\sigma}{q_\sigma} + \delta\dfrac{\operatorname{tg}(\varkappa q_{1\sigma})}{q_{1\sigma}}}{1 - \delta q_\sigma \operatorname{tg} q_\sigma \dfrac{\operatorname{tg}(\varkappa q_{1\sigma})}{q_{1\sigma}}} = \delta \frac{1 + \lambda\dfrac{\operatorname{tg} q_{1\sigma}}{q_{1\sigma}}}{q_{1\sigma}\operatorname{tg} q_{1\sigma} - \lambda}, \tag{22}$$

oder:

$$\frac{\operatorname{tg} q_\sigma}{q_\sigma} = \delta\varphi(q_{1\sigma}), \tag{22a}$$

wo:

$$\varphi(q_{1\sigma}) = \frac{1 - \operatorname{tg} q_{1\sigma}\operatorname{tg}\varkappa q_{1\sigma} + \dfrac{\lambda}{q_{1\sigma}}(\operatorname{tg} q_{1\sigma} + \operatorname{tg}\varkappa q_{1\sigma})}{q_{1\sigma}(\operatorname{tg} q_{1\sigma} + \alpha\delta\operatorname{tg}\varkappa q_{1\sigma}) - \lambda + \delta^2\vartheta_\sigma^2\dfrac{\operatorname{tg}\varkappa q_{1\sigma}}{q_{1\sigma}}\left(1 + \lambda\dfrac{\operatorname{tg} q_{1\sigma}}{q_{1\sigma}}\right)}. \tag{22b}$$

Dabei ist nach Gl. (3), wenn sich $q_{\sigma s}$, $q_{1\sigma s}$ auf irgend eine Wurzel $\mu_{\sigma s}^2$ der Gl. (22) beziehen, und wenn wir:

$$\begin{cases} \dfrac{2\xi^2}{\varrho a^2}\left(\dfrac{h_1}{\zeta_1} - \dfrac{h}{\zeta}\right) = \vartheta_0^2, \\ \dfrac{\xi^2}{\varrho^2}\left(\dfrac{a_1^2}{a^2}p_{1\sigma}^2 - p_\sigma^2\right) = \vartheta_\sigma^2 = \vartheta_0^2 + \dfrac{\xi^2}{\varrho^2}\left(\dfrac{a_1^2}{a^2} - 1\right)\pi_\sigma^2 \quad \text{setzen,} \end{cases} \tag{23}$$

$$\mu_{\sigma s}^2 = a^2\left(\frac{p_\sigma^2}{\varrho^2} + \frac{q_{\sigma s}^2}{\xi^2}\right) = a_1^2\left(\frac{p_{1\sigma}^2}{\varrho^2} + \frac{q_{1\sigma s}^2}{\xi_1^2}\right), \quad \text{woraus:} \tag{24}$$

$$q_{1\sigma s}^2 = \frac{\delta}{\alpha}(q_{\sigma s}^2 - \vartheta_\sigma^2). \tag{24a}$$

Die Dimensionen der Cylinder mögen etwa denjenigen entsprechen, welche Weber bei seinen Versuchen anwandte;

Digitized by Google

bei diesen war (cm und Minute als Einheiten genommen) $\varrho = 8$, $\xi = 0{,}231$, $\xi_1 = 1{,}023$, $\varkappa = 0{,}5$; jedenfalls wollen wir weder ξ/ξ_1 noch ξ_1/ξ als sehr gross voraussetzen. Für die Leitungsfähigkeit k des Wassers will ich den Werth nehmen, der sich, wie ich in § 5 und 6 zeigen werde, aus den Weber'schen Beobachtungen als der wahrscheinlichste ergibt, $k = 0{,}08317$ für eine Temperatur von etwa 4^0 (der von Lundquist nach der Angström'schen Methode gefundene Werth ist für 40^0 $k = 0{,}09333$); für k_1 und h_1 nehme ich die schon in § 2 angegebenen Werthe. Ueber den Werth von h, die äussere Leitungsfähigkeit des Wassers, scheinen keine Bestimmungen vorzuliegen, und es lässt sich darüber um so weniger etwas angeben, als darin auch der Effect der Verdampfung an dem freien Rande der Wasserlamelle enthalten sein muss, welcher möglicherweise die Temperaturerniedrigung durch Strahlung bedeutend überwiegt. Ich will daher $\beta = h/k$ unbestimmt lassen; wäre h gleich dem Strahlungsvermögen des Kupfers $= 0{,}006$, so würde $\beta = 0{,}0725$ sein; jedenfalls wird man β beträchtlich kleiner als 1 annehmen dürfen. Demnach ist, wenn wir die für die Dimensionen der Weber'schen Beobachtungen geltenden Zahlen in Klammern beifügen:

$k = a^2 = 0{,}08317$, $\zeta = 1$, $\zeta_1 = 0{,}8262$, $h_1 = 0{,}006$, $\beta_1 = 0{,}00012$, $a_1^2 = 60{,}52$, $\delta = 0{,}00166 \cdot \frac{\xi_1}{\xi}$ $(= 0{,}00733)$, $\alpha = 1{,}2103 \cdot \frac{\xi}{\xi_1}$ $(= 0{,}2733)$,

$$\lambda = \beta_1 \xi_1 = 0{,}00012 \cdot \xi_1 (= 0{,}00012), \quad \varkappa < 1 (= \tfrac{1}{2}).$$

a) $\sigma = 0$. Hier ist:

$$\vartheta_0^{\,2} = \frac{2\xi^2}{\varrho} (0{,}0877 - \beta) (= 0{,}0012 - 0{,}1611 \cdot h).$$

Ist $\vartheta_0^{\,2} > 0$, so muss $q^2 > 0$ sein, da sonst nach (24_a) auch $q_1^{\,2} < 0$ sein würde, was nach dem zu Ende des vorigen § Bemerkten nicht möglich ist; sollte in diesem Falle eine Wurzel $q_1^{\,2} < 0$ existiren, so würde $q < \vartheta_0 < \pi/2$, also die linke Seite der Gl. (22) > 0, dagegen die rechte < 0 sein; es gibt daher keine Wurzel $q_1^{\,2} < 0$. Ist dagegen $\vartheta_0^{\,2} < 0 = -\vartheta^2$, so ist nach (23) $\vartheta^2 < (\xi^2/\varrho^2)\, 2\varrho\beta$; sollte es nun eine Wurzel $q^2 < 0$ geben, so müsste:

$$q_1^{\,2} > 0 \text{ und } < \frac{\delta}{\alpha} \vartheta^2 < \frac{\xi_1^{\,2}}{\varrho^2} \frac{a^2}{a_1^{\,2}} 2\varrho\beta < z^2$$

Digitized by Google

sein; in diesem Intervall ist aber $\operatorname{tg} q/q < 1$, dagegen nach (22_b):

$$\delta\varphi(q_1) > \delta\,\frac{1-\operatorname{tg} z\operatorname{tg}\varkappa z}{z(\operatorname{tg} z+\alpha\delta\operatorname{tg}\varkappa z)} > \frac{\delta}{z^2}\,\frac{z}{\operatorname{tg} z}\,\frac{1-\operatorname{tg}^2 z}{1+\alpha\delta} > \frac{\delta}{z^2}\,\frac{1-\operatorname{tg}^2 z}{1+\alpha\delta}$$

$$> \frac{\varrho^2}{\xi\xi_1}\,\frac{\zeta}{\zeta_1}\,\frac{1}{2\varrho\beta}\,\frac{1-\operatorname{tg}^2 z}{1+\alpha\delta},$$

also jedenfalls > 1. Sämmtliche dem Werthe $\sigma = 0$ entsprechende Wurzeln q^2 und $q_1{}^2$ der Gl. (22) sind also positiv. Nun ist nach (24_a):

$$q_1 = \sqrt{\frac{\delta}{\alpha}}\sqrt{q^2-\vartheta_0{}^2},\quad \text{wo } \sqrt{\frac{\delta}{\alpha}} = 0{,}037\,.\,\frac{\xi_1}{\xi}$$

(mit den Weber'schen Dimensionen $= 0{,}16$);

ist also, wie wir annehmen wollen, $\xi_1/\xi < 10$, so ist $q_1 < \frac{1}{3}q$, also bis $q = \frac{3}{2}\pi$ ist $q_1 < \pi/2$, mithin $\varphi(q_1)$ (in welchem wir das mit $\delta^2\vartheta_0{}^2$ multiplicirte Glied des Nenners vernachlässigen können) beständig abnehmend; da nun von $q = 0$ bis $q = \pi/2$ $\operatorname{tg} q/q$ von 1 bis ∞ beständig wächst, während $\varphi(q_1)$ anfangs $-1/\lambda$ bis $-\infty$, dann von $+\infty$ an beständig abnimmt, so liegt in dem Intervall $q = 0$ bis $q = \pi/2$ eine einzige Wurzel.

Eine zweite, und nur eine, liegt in dem Intervall $q = \pi/2,\ 3.\pi/2$, wo $\operatorname{tg} q/q$ von $-\infty$ bis $+\infty$ wächst, während $\varphi(q_1)$ abnimmt; für diese Wurzel ist nach Gl. (24) $\mu^2 > (a^2/\xi^2)\,\pi^2$, mithin bei den Dimensionen der Weber'schen Versuche $\mu^2 > 15$, sodass schon nach einer Minute das betreffende Glied auf weniger als ein Milliontel seines Anfangswerthes herabsinkt; man kann daher dieses und umsomehr alle folgenden Glieder schon nach 30″ vernachlässigen.

Wir haben hiernach nur die kleinste Wurzel q der Gl. (22_a) zu berechnen. Indem wir zunächst $\vartheta_0{}^2$ und λ vernachlässigen, ergibt sich, dass, wenn $\xi_1/\xi < 10$ ist, der der kleinsten Wurzel q entsprechende Werth von q_1 so klein ist, dass man mit einem Fehler $< 4.10^{-6}\operatorname{tg} q_1 = q_1 + \frac{1}{3}q_1{}^3$ setzen kann, wodurch die Gleichung mit Vernachlässigung von δ^2, $\lambda\delta$, $\lambda\vartheta_0{}^2$ übergeht in:

$$(25)\quad \frac{1}{\alpha}q\operatorname{tg} q - 1 = -\varkappa\alpha\delta + \tfrac{1}{3}\lambda - (\tfrac{1}{3}+\varkappa)\,\frac{\delta}{\alpha}\,q^2 + (1-2\varkappa\alpha\delta)\left(\frac{\alpha}{\delta}\lambda+\vartheta_0{}^2\right)\frac{1}{q^2}.$$

Setzt man also $q^2 = q_0{}^2 + x$, wo q_0 die kleinste Wurzel der Gl.:

Digitized by Google

(26) $$q \operatorname{tg} q = \alpha = \frac{\xi\,\zeta}{\xi_1\,\zeta_1}$$

ist, so wird, wenn man:

(27) $$\frac{1+\alpha}{2} + \frac{q_0^2}{2\alpha} = N \text{ setzt,}$$

$$Nx = \left[1 - \left(2 - \frac{1}{N}\right)\varkappa\alpha\delta\right]\left(\frac{\alpha}{\delta}\lambda + \vartheta_0^2\right) - \left[\varkappa\alpha\delta - \tfrac{1}{3}\lambda + (\tfrac{1}{3}+\varkappa)\frac{\delta}{\alpha}q_0^2\right]q_0^2,$$

wo: $$\frac{\alpha}{\delta}\lambda + \vartheta_0^2 = \frac{\xi^2}{a^2}\left[\left(\frac{2}{\varrho} + \frac{1}{\xi_1}\right)\frac{h_1}{\zeta_1} - \frac{2}{\varrho}\frac{h}{\zeta}\right].$$

Vernachlässigen wir in dem Factor der letzteren, an sich schon sehr kleinen Grösse den sehr kleinen Bruch δ gegen 1, so erhalten wir schliesslich die den Werthen $\sigma = s = 0$ entsprechenden Werthe:

(III)
$$\begin{cases} q^2 = q_0^2 + x = q_0^2 + \frac{1}{N}\left\{\frac{\xi^2}{a^2}\left[\left(\frac{2}{\varrho} + \frac{1}{\xi_1}\right)\frac{h_1}{\zeta_1} - \frac{2}{\varrho}\frac{h}{\zeta}\right] \right. \\ \qquad \left. - \left[\left(\varkappa\frac{\zeta^2}{\zeta_1^2} + (\tfrac{1}{3}+\varkappa)\frac{\xi_1^2}{\xi^2}q_0^2\right)\frac{a^2}{a_1^2} - \tfrac{1}{3}\lambda\right]q_0^2\right\}, \\ q_1^2 = \frac{\delta}{\alpha}(q^2 - \vartheta_0^2) \end{cases}$$

(III$_a$)
$$\begin{cases} \mu^2 = \frac{a^2q^2}{\xi^2} + \frac{2}{\varrho}\frac{h}{\zeta} = \frac{a^2q_0^2}{\xi^2}\left\{1 - \frac{1}{N}\left[\left(\tfrac{1}{3} + \varkappa\left(1 + \frac{a^2}{q_0^2}\right)\right)\frac{\delta}{\alpha}q_0^2 - \tfrac{1}{3}\lambda\right]\right\} \\ \qquad + \frac{1}{N}\left[\left(\frac{2}{\varrho} + \frac{1}{\xi_1}\right)\frac{h_1}{\zeta_1} + \frac{2}{\varrho}(N-1)\frac{h}{\zeta}\right]. \end{cases}$$

Mit den Dimensionen der Weber'schen Beobachtungen, wobei:

$$\alpha = 0{,}2733, \quad q_0^2 = 0{,}2501$$

ist, gibt dies:

(28)
$$\begin{cases} q^2 = 0{,}2539 - 0{,}1472 \cdot \frac{h}{\zeta}, \quad q_1^2 = 0{,}00662 - 0{,}00002 \cdot \frac{h}{\zeta}. \\ \mu^2 = 0{,}3940 + 0{,}02 \cdot \frac{h}{\zeta}. \end{cases}$$

Der Radius ϱ kommt in dem Ausdruck von q^2 nur in den Verbindungen $\xi^2/\varrho \,.\, h_1/k$ und $\xi^2/\varrho \,.\, h/k$ vor, in μ^2 nur in den Verbindungen h_1/ϱ und h/ϱ, hat also wegen der Kleinheit von h_1 und h nur einen sehr geringen Einfluss. k kommt in q^2 nur in den Verbindungen $a^2/a_1^2 = \zeta_1/\zeta \,.\, k/k_1$ und $[(2/\varrho + 1/\xi_1)\,h_1/\zeta_1 - 2/\varrho \,.\, h/\zeta]\,\xi^2/k$, in μ^2 nur in ersterer Verbindung vor; k_1 nur in der Verbindung k/k_1. Mit sehr grosser Annäherung wird daher q^2 von k und k_1 unabhängig $= q_0^2$,

Digitized by Google

μ^2 proportional mit a^2 und unabhängig von k_1, sodass bei Versuchen mit verschiedenen Flüssigkeiten der durch die Beobachtung bestimmte Exponent μ^2 geradezu als Maass der Constante $a^2 = k/\zeta$ betrachtet werden kann. Ferner ergibt sich leicht, dass sämmtliche Wurzeln $\mu_0^2{}_s$ der Gl. (22) mit dem Wachsen einer der Grössen ξ, ξ_1, ϱ abnehmen, dass also mit wachsenden Dimensionen der Platten der Temperaturablauf langsamer wird.

b) $\sigma > 0$. Hier kann man nach (23) setzen:

$$\vartheta_v^2 = \frac{\xi^2}{\varrho^2}\left(\frac{a_1^2}{a^2} - 1\right)\pi_v^2,$$

also mit den Weber'schen Zahlen $\vartheta_v = 0{,}7801 \cdot \pi_v$. Für $\sigma = 1$ ist $\vartheta_1 = 2{,}993 = 171^0$, die kleinste Wurzel q liegt zwischen $\pi/2$ und ϑ_1 (genauer zwischen $\frac{7}{8}\pi$ und $\frac{7}{8}\pi$), und für dieselbe ist $q_1^2 < 0$, $\mu^2 = a^2(\pi_1^2/\varrho^2 + q^2/\xi^2) > 9$, sodass das betreffende Glied schon in 1′ auf weniger als 0,0001 seines Anfangswerthes herabsinkt. Die zweite Wurzel ist $> \pi$; für $\sigma > 1$ sind die Wurzeln noch grösser. Die den Werthen $\sigma > 0$ entsprechenden Glieder des Ausdruckes (A) in § 2 können daher weggelassen werden, umsomehr, als für $\sigma > 0$ nach den Gl. (18), (11) und (II_a) A_{vs} von der Ordnung der β ist.

Wenn wir also die Temperatur erst etwa nach Verlauf einer Minute vom Beginn an betrachten, so wird dieselbe durch das dem Werth $\sigma = s = 0$ entsprechende Glied des Ausdruckes (A) in § 2 dargestellt, also durch:

$$\text{(IV)} \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{u_i}{u_0} = A_{00}\, e^{-\mu^2 t} \Bigg\{ & \frac{J\left(\sqrt{2\varrho\beta_i}\,\frac{r}{\varrho}\right)}{J(\sqrt{2\varrho\beta_i})}\left[a_{i0}\frac{\sin(q_{i0}x_i)}{q_{i0}} + \alpha_{i0}\cos(q_{i0}x_i)\right] \\ & + \sum_1^\infty{}_\tau \frac{J\left(\pi_\tau \frac{r}{\varrho}\right)}{J(\pi_\tau)}\left[B_{i\tau}\frac{\sin q_{i\tau}x_i)}{q_{i\tau}} + C_{i\tau}\cos(q_{i\tau}x_i)\right]\Bigg\}. \end{aligned} \right.$$

Da die Coëfficienten $B_{i\tau}$, $C_{i\tau}$ nach den Gl. (II_a) des § 3 mit $\varepsilon = \beta - \beta_1$ multiplicirt sind und ausserdem die Factoren von ε (wenigstens in u_1 und u_3) bei den Dimensionen der Weber'schen Versuche sehr klein sind, so können wir die mit diesen Coëfficienten multiplicirten Glieder vernach-

Digitized by Google

lässigen; setzen wir für a_{i0} und α_{i0} die Werthe der Gl. (19) ein, wenden wieder die zu Anfang dieses Paragraphen eingeführten geänderten Bezeichnungen an und setzen:

$$\frac{A_{00}}{\varkappa\delta} = A, \quad \frac{J\left(\sqrt{2\varrho\beta_i}\,\frac{r}{\varrho}\right)}{J(\sqrt{2\varrho\beta_i})} = 1 + \tfrac{1}{2}\varrho\beta_i\left(1 - \frac{r^2}{\varrho^2}\right),$$

so erhalten wir für die Temperatur der unteren Kupferplatte, des Wassers und der oberen Kupferplatte:

$$(\mathrm{IV_a})\begin{cases} \dfrac{u^0}{u_0} = \delta A e^{-\mu^2 t}\left[1 + \tfrac{1}{2}\varrho\beta_1\left(1 - \dfrac{r^2}{\varrho^2}\right)\right]\dfrac{\sin \varkappa q_1 x}{q_1}, \\ \dfrac{u}{u_0} = A e^{-\mu^2 t}\left(1 + \dfrac{\varrho}{2}(\beta - \beta_1)\right)\left[1 + \tfrac{1}{2}\varrho\beta\left(1 - \dfrac{r^2}{\varrho^2}\right)\right]\left(\cos \varkappa q_1 \dfrac{\sin qx}{q}\right. \\ \qquad\qquad \left. + \delta \dfrac{\sin \varkappa q_1}{q_1}\cos qx\right), \\ \dfrac{u_1}{u_0} = A e^{-\mu^2 t}\left[1 + \tfrac{1}{2}\varrho\beta_1\left(1 - \dfrac{r^2}{\varrho^2}\right)\right]\dfrac{\left(\dfrac{\sin q}{q}\cos \varkappa q_1 + \delta \cos q \dfrac{\sin \varkappa q_1}{q_1}\right)}{\cos q_1 + \lambda \dfrac{\sin q_1}{q_1}}\left[\cos q_1 (1-x)\right. \\ \qquad\qquad \left. + \dfrac{\lambda}{q_1}\sin q_1 (1 - x)\right], \end{cases}$$

wo q, q_1 und μ^2 die in den Gl. (III) und ($\mathrm{III_a}$), resp. (28) angegebenen Werthe sind, und wo $\varkappa$ das Verhältniss der Dicke der unteren Kupferplatte zu der der oberen, x für jede Platte den durch ihre Dicke dividirten Abstand eines Punktes von ihrer unteren Fläche bedeutet. Wegen der Kleinheit der Grössen $q_1^2 = 0{,}00662$ und $\lambda = 0{,}0001$ bei den Dimensionen des Weber'schen Apparates schwankt der letzte Factor des Ausdruckes von u_1, während x von 0 bis 1 wächst, nur zwischen 1 und $1 - 0{,}0034$; die obere Kupferplatte kann daher in der That, wie es Weber voraussetzt, mit grosser Annäherung als ein isothermer Raum angenommen werden. Von derselben Ordnung ist die Abweichung der Temperatur der Unterseite der Wasserlamelle von 0°, welche letztere Weber voraussetzt; ihr Verhältniss zu der Temperatur der Oberseite ist nämlich nach ($\mathrm{IV_a}$):

$$= \frac{\delta \dfrac{\sin \varkappa q_1}{q_1}}{\dfrac{\sin q}{q}\cos \varkappa q_1 + \delta \cos q \dfrac{\sin \varkappa q_1}{q_1}} = \delta \frac{q}{\sin q}\frac{\operatorname{tg} \varkappa q_1}{q_1} = 0{,}0038.$$

Digitized by Google

Die Gleichung für q, welche Weber aus seinen in der Einleitung besprochenen Voraussetzungen ableitet[1]), lautet mit unseren Bezeichnungen:

$$(\alpha) \qquad \frac{1}{\alpha} q \operatorname{tg} q = \frac{1}{1 - \frac{\xi^2}{a^2 q^2}\left(\frac{2}{\varrho} + \frac{1}{\xi_1}\right)\frac{h_1}{\xi_1}} = 1 + \frac{\xi^2}{a^2 q^2}\left(\frac{2}{\varrho} + \frac{1}{\xi_1}\right)\frac{h_1}{\xi_1}.$$

während die Gl. (25) geschrieben werden kann:

$$\frac{1}{\alpha} q \operatorname{tg} q = 1 + \frac{\xi^2}{a^2 q^2}\left[\left(\frac{2}{\varrho} + \frac{1}{\xi_1}\right)\frac{h_1}{\xi_1} - \frac{2}{\varrho}\frac{h}{\xi}\right] + \tfrac{1}{3}\lambda - \left[(\tfrac{1}{3} + \varkappa)\frac{\xi_1^2}{\xi^2} q^2 + \varkappa \frac{\xi^2}{\xi_1^2}\right]\frac{a^2}{a_1^2}.$$

welche bei Vernachlässigung von h, λ, a^2/a_1^2 mit der Weber'schen Gleichung übereinstimmt.

§ 5. Berechnung der Leitungsfähigkeit des Wassers aus den Beobachtungen Weber's.

Weber begann die Beobachtung $2\frac{1}{3}'$ nach dem Moment, wo das aus den zwei Kupferplatten und der dazwischen befindlichen Wasserlamelle bestehende und auf der Zimmertemperatur befindliche System in den mit der Hülle von der Temperatur 0 umgebenen Raum gebracht und auf eine Eisplatte aufgesetzt war; nach dieser Zeit sind, wie im vorigen Paragraphen gezeigt wurde, alle Glieder der Ausdrücke (A) des § 3 mit Ausnahme des dem Werthe $\sigma = 0$, $s = 0$ entsprechenden vollkommen unmerklich geworden, sodass von da an die Temperaturen durch die Gl. (IV) des vorigen Paragraphen dargestellt werden, d. h, durch Ausdrücke von der Form: $u = Ce^{-\mu^2 t}$, $u_1 = C_1 e^{-\mu^2 t}$,

wo C und C_1 Functionen der Coordinaten sind. Die Temperatur u_1 eines bestimmten Punktes der oberen Kupferplatte wird proportional der Galvanometerablenkung x gesetzt (wobei es ganz gleichgültig ist, welchen Punkt man dazu wählt; dass C_1 nahezu von den Coordinaten unabhängig ist, kommt selbstverständlich nicht in Betracht); sind dann x_n und x_{n+1} die Ablenkungen nach n und $n+1$ Minuten, so folgt aus der vorstehenden Gleichung:

(a) $$^{10}\log x_n - {}^{10}\log x_{n+1} = M\mu^2,$$

1) l. c. p. 121.

Digitized by Google

wo $M = 0{,}43429$ der Modul der dekadischen Logarithmen ist. Um a^2 direct durch den so beobachteten Werth von μ^2 auszudrücken, benutzen wir die Gl. (III_a) des vorigen Paragraphen, aus welcher folgt:

$$(V)\quad a^2 = \frac{k}{\zeta} = \frac{\xi^2\mu^2}{q_0^2}\,\frac{1-\frac{1}{N\mu^2}\left[\left(\frac{2}{\varrho}+\frac{1}{\xi_1}\right)\frac{h_1}{\zeta_1}+\frac{1}{3}\mu^2\xi_1\frac{h_1}{k_1}+(N-1)\frac{2}{\varrho}\frac{h}{\zeta}\right]}{1-\xi_1^2\frac{\zeta_1}{k_1}\frac{\mu^2}{N}\left[\frac{1}{3}+\varkappa\left(1+\frac{\alpha^2}{q_0^2}\right)\right]},$$

wo α, q_0, N durch die Gl. (26) und (27) bestimmt sind.

Dieser Ausdruck zeigt, in welcher Weise k von der beobachteten Grösse μ^2 und von den Constanten des Apparates abhängt. q_0 ist von beiden Leitungsfähigkeiten unabhängig; bei dem Weber'schen Apparate war $\alpha = 0{,}2733$, $q_0^2 = 0{,}2501$. Die Leitungsfähigkeit k_1 der Metallplatten kommt, ausser in Verbindung mit der sehr kleinen Grösse h_1, nur im Nenner vor; ein Fehler dk_1 in der Bestimmung von k_1 gibt in a^2 einen procentischen Fehler:

$$\frac{1}{a^2}\frac{d(a^2)}{dk_1}dk_1 = \frac{\xi_1^2}{\xi^2}\frac{a^2}{a_1^2}\frac{q_0^2}{N}\left[\frac{1}{3}+\varkappa\left(1+\frac{\alpha^2}{q_0^2}\right)\right]\frac{dk_1}{k_1} = 0{,}006\cdot\frac{dk_1}{k_1},$$

z. B. ein Fehler von 5% in k_1 (so viel betragen ungefähr die äussersten Abweichungen der verschiedenen Bestimmungen der Leitungsfähigkeit des Kupfers vom Mittel) gibt in k nur einen Fehler von 0,03%, was als ein besonderer Vorzug der Methode anzusehen ist. Dagegen gibt ein Fehler von n% in der Bestimmung der Grössen μ^2, ξ, ξ_1, ζ, ζ_1 auch einen Fehler von ungefähr n% in a^2. Z. B. Weber setzt $\zeta_1 = 0{,}8262$, während Wüllner[1]) $\zeta_1 = 0{,}8079$ angibt; diese Abweichung $d\zeta_1/\zeta_1 = 0{,}022$ würde in a^2 eine Abweichung $0{,}91\,.\,0{,}022\,.\,a^2 = 0{,}0016$ geben.

Für die Dimensionen des Weber'schen Apparates ergibt sich aus (V):

$$a^2 = \frac{0{,}21336\,.\,\mu^2 - 0{,}2394\,.\,\frac{h_1}{\zeta_1} - 0{,}0046\,.\,\frac{h}{\zeta}}{1-0{,}01553\,.\,\mu^2},$$

also wenn man $h_1 = 0{,}006$, $\zeta_1 = 0{,}8262$ setzt:

$$a^2 = \frac{0{,}21336\,.\,\mu^2 - 0{,}00174 - 0{,}0046\,.\,\frac{h}{\zeta}}{1-0{,}01553\,.\,\mu^2},$$

1) Wüllner, Experimentalphysik **3.** p. 286.

Digitized by Google

mithin, wenn man $\mu^2 = 0{,}39556$ nimmt, welcher Werth sich, wie ich im folgenden Paragraphen zeigen werde, aus einer der Weber'schen Beobachtungsreihen als der wahrscheinlichste ergibt, und $\zeta = 1$ setzt:

$$k = 0{,}08317 - 0{,}0046\,.\,h, \tag{29}$$

und zwar folgt aus dem im folgenden Paragraphen sich herausstellenden mittleren Fehler von μ^2 in k ein mittlerer Fehler $= 0{,}00014$. Die Weber'sche Gleichung (α) zu Ende des vorigen Paragraphen würde an Stelle der Gl. (V), wenn wir mit Weber h vernachlässigen, geben:

$$k = \frac{\xi^2\mu^2}{q_0^2}\left[1 - \frac{1}{N\mu^2}\left(\frac{2}{\varrho} + \frac{1}{\xi_1}\right)\frac{h_1}{\zeta_1}\right] = 0{,}21336\,.\,\mu^2 - 0{,}2394\cdot\frac{h_1}{\zeta_1} = 0{,}08266,$$

also einen nur ganz unbedeutend abweichenden Werth; dagegen nimmt Weber infolge einer anderen Berechnungsweise seiner Beobachtungen (vgl. § 6) $\mu^2 = 0{,}3680$[1]) und erhält daraus $k = 0{,}0768$, als Mittel aus mehreren Beobachtungsreihen $k = 0{,}0745$.

Weber hat noch eine zweite Beobachtungsreihe veröffentlicht, bei welcher die Unterseite der unteren Kupferplatte sowie die das System umgebende Hülle auf der constanten Temperatur 18,5° erhalten wurde. Für Wasser kann man nach Kopp[2]) für eine Temperatur u zwischen 0 und 25°:

$$\frac{S}{S_0} = 1 + 6\,.\,10^{-5}\,u - 77\,.\,10^{-7}\,u^2,$$

und nach Regnault:

$$\frac{C}{C_0} = 1 + 4\,.\,10^{-5}\,u + 9\,.\,10^{-7}\,u^2,$$

also: $$\frac{\zeta}{\zeta_0} = \frac{CS}{C_0 S_0} = 1 + 0{,}00010\,.\,u - 7\,.\,10^{-6}\,u^2$$

setzen; ferner für Kupfer nach Fizeau[3]):

$$\frac{S_1}{S_{10}} = 1 - 5\,.\,10^{-5}\,u,$$

und nach Bède[4]):

1) l. c. p. 308.
2) Wüllner, Experimentalphysik **3**. p. 71.
3) Wüllner, Experimentalph. **3**. p. 35.
4) Wüllner, Experimentalph. **3**. p. 476.

Digitized by Google

$\frac{C_1}{C_{10}} = 1 + 51 . 10^{-5} u$, also: $\frac{\zeta_1}{\zeta_{10}} = 1 + 46 . 10^{-5} u$.

Darnach ist für 18°:

$$\frac{\alpha_{18}}{\alpha_0} = 1 - 36 . 10^{-5} . 18 - 7 . 10^{-6} . 18^2 = 1 - 0{,}00875,$$

was, da: $\frac{d(q_0^2)}{d\alpha} d\alpha = \frac{2 q_0^2}{N_0} \frac{d\alpha}{\alpha} = 0{,}2286 \frac{d\alpha}{\alpha} = -0{,}0020$ ist,

die für 18° geltenden Werthe:

$$\alpha = 0{,}2709, \qquad q_0^2 = 0{,}2481$$

gibt. Mit diesen Werthen erhält man:

$$a_{18}^2 = \frac{0{,}21508 . \mu^2 - 0{,}2415 . \frac{h_1}{\zeta_1} - 0{,}0046 . \frac{h}{\zeta}}{1 - 0{,}01552 . \mu^2},$$

also für $h_1 = 0{,}006$, $\zeta_1 = 0{,}8345$, $\zeta = 0{,}9995$, $\mu^2 = 0{,}42877$. welcher letztere Werth sich nach dem folgenden Paragraphen aus den Beobachtungen als der wahrscheinlichste ergibt:

(30) $$k_{18} = 0{,}09108 - 0{,}0046 . h.$$

Weber[1]) nimmt $\mu^2 = 0{,}4085$, woraus sich $k = 0{,}0867$, oder als Mittel aus mehreren Beobachtungsreihen[2]) $k = 0{,}0857$ ergibt.

Für welchen Punkt des in der ersten Beobachtungsreihe für die Kupferplatte von 15° bis 4°, in der zweiten von 36° bis 22° gehenden Temperaturintervalles diese Werthe von k und k_{18} eigentlich gelten, lässt sich natürlich nicht entscheiden; da aber, wie ich im folgenden Paragraphen zeigen werde, die Beobachtungen keine deutliche Aenderung von k mit der Temperatur während einer Beobachtungsreihe ergeben, so erscheint es ebenso begründet — oder, wenn man will, ebenso unbegründet —, diese Werthe für die Temperatur 0 und 18,5° gültig anzunehmen, als für eine ideale Mitteltemperatur der Wasserlamelle, welche sich aus den in den verschiedenen Punkten und zu den verschiedenen Zeiten stattfindenden Temperaturen mittelst der Gl. (IV_a) des § 4 berechnen lässt, und welche für die erste Beobachtungsreihe = 3,88°, für die zweite = 23,2° sein würde. Bei der ersten Berechnungsart ergibt sich, wenn man:

$\frac{k_{18}}{k_0} = 1 + \alpha u = 1 + \alpha . 18{,}5$ setzt, $\alpha = 0{,}00516$;

1) l. c. p. 319. 2) l. c. p. 320.

Digitized by Google

bei der zweiten aus:

$$\frac{k_{23,2}}{k_{3,88}} = 1 + 19{,}3 \,.\, \alpha, \qquad \alpha = 0{,}00494.$$

Mit dem Werthe $\alpha = 0{,}00494$ würde $k_{40} = 0{,}08280\,(1 + 36.\alpha) = 0{,}09737$ folgen, während Lundquist[1]) bei einer Mitteltemperatur von 38 bis 43° $k = 0{,}0908$ bis 0,0955 fand; indessen kann die vorstehende Berechnung von α aus den zwei Weber'schen Beobachtungsreihen nur als ein ganz roher Näherungswerth angesehen werden.

§ 6. Berechnung von μ^2 aus den Weber'schen Beobachtungen. Abhängigkeit der Leitungsfähigkeit des Wassers von der Temperatur.

Es bleibt jetzt noch die Art zu besprechen, wie der Exponent μ^2 der Gl. (V) aus den Weber'schen Beobachtungen zu berechnen ist. Weber hat für Wasser nur eine Beobachtungsreihe bei einer Temperatur der Umgebung von 0° und eine solche für eine Temperatur von 18,5° vollständig mitgetheilt; ich gebe die erstere in Tab. I a. f. S. wieder. Die erste Columne enthält die Nummer der Beobachtung für eine Zwischenzeit von 10 zu 10 Secunden; die zweite den $^{10}\log x_n$, wo x_n die beobachtete Galvanometerablenkung; die dritte die Differenz Δ_n je zweier successiven Logarithmen; die vierte die Abweichungen der Δ_n vom Mittelwerthe $\frac{1}{24}(\log x_0 - \log x_{24}) = 0{,}02668$; die fünfte die von Weber zur Berechnung von μ^2 benutzten Werthe von $\log x_n - \log x_{n+6}$.

Nach Gl. (a) des § 5 sollten nun die Zahlen der dritten Columne constant $= \frac{1}{6} M\mu^2$ sein, ebenso die der fünften $= M\mu^2$; aus den Abweichungen derselben vom Mittelwerthe schliesst Weber auf eine Zunahme der Leitungsfähigkeit mit der Temperatur. Nun zeigt sich allerdings eine Abnahme der Werthe von Δ_n in den Zahlen der letzten Columne, welche die Summe von je sechs successiven Werthen von Δ_n sind; noch deutlicher ist diese Abnahme beim Benzin, für welches Weber ebenfalls eine vollständige Beobachtungsreihe mittheilt. Indessen lehrt ein Blick auf die Zahlen

1) Lundquist, Upsala Universitets Arsskrift, 1869.

Digitized by Google

Tabelle I.

	$^{10}\log x_n$	$\log \frac{x_n}{x_{n+1}}$		$\log \frac{x_n}{x_{n+6}}$
0	2,42570	0,02551	−0,00117	0,16611
1	40019	02838	+ 170	16567
2	37181	02958	+ 290	16579
3	34223	02563	− 105	16354
4	31660	02969	+ 303	16248
5	28691	02732	+ 064	16208
6	25959	02507	− 161	16199
7	23452	02850	+ 182	16337
8	20602	02733	+ 065	16031
9	17869	02457	− 211	15916
10	15412	02929	+ 261	16024
11	12483	02723	+ 055	15822
12	09760	02640	− 028	15609
13	07115	02544	− 124	15628
14	04571	02618	− 050	15529
15	01953	02565	− 103	15265
16	1,99388	02727	+ 059	15502
17	96661	02510	− 158	15571
18	94151	02664	− 004	15618
19	91487	02445	− 223	
20	89042	02354	− 317	0,15980
21	86688	02802	+ 134	
22	83886	02796	+ 128	
23	81090	02557	− 111	
24	78533			
		0,02668		

Tabelle II.

$^{10}\log \frac{x_n - x_{n+6}}{x_{n+6} - x_{n+12}}$	$^{10}\log \frac{x_n - x_{n+12}}{x_{n+6} - x_{n+18}}$
0,17507	0,17517
17068	17414
17784	17539
17327	17365
16745	16935
17072	16800
17532	16743
17933	
17173	0,17187
17422	
17216	
16399	
15589	
0,17136	

der vierten Columne, dass beim Wasser diese Abweichungen durchaus keinen regelmässigen Gang befolgen, den man durch einen mathematischen Ausdruck darzustellen hoffen könnte. Dessenungeachtet habe ich die Theorie unter der Annahme durchgeführt, dass k, ζ, k_1, ζ_1 Functionen der Temperatur sind, und zwar k und ζ quadratische Functionen, da es nach dem sonstigen Verhalten des Wassers nicht wahrscheinlich ist, dass k sich durch eine lineare Function der Temperatur genügend darstellen lassen sollte, wie dies ja von ζ durch die Beobachtung constatirt ist. Man erhält unter dieser Annahme nach einer Zeit, nach welcher sich bei Voraussetzung der Constanz jener Grössen u_1 (und ebenso u) durch einen Ausdruck von der Form:

(a′) $$u_1 = A e^{-\mu' t}$$

darstellen lassen würde, jetzt einen Ausdruck von der Form:

Digitized by Google

(a) $$u_1 = A e^{-\mu^2 t}(1 + a e^{-\mu^2 t} + b e^{-2\mu^2 t}),$$

wo, wenn man:

(b) $$k = k_0(1 + \alpha u + \beta u^2)$$

setzt und für die Temperaturcoëfficienten von k_1, ζ, ζ_1 die in § 5, p. 440 angegebenen Werthe nimmt, für die Punkte der oberen Fläche der oberen Kupferplatte, deren Temperatur beobachtet wurde:

(c) $$\begin{cases} a = 0{,}0125 - 6{,}4450 \,.\, \alpha, \\ b = -\,0{,}0007 + 0{,}3403 \,.\, \alpha + 28{,}730 \,.\, \alpha^2 - 74{,}180 \,.\, \beta \end{cases}$$

ist. Der Versuch, nach der Formel (a) die Weber'schen Beobachtungen mittelst der Methode der kleinsten Quadrate zu berechnen, hat indessen das im voraus erwartete Resultat bestätigt, dass die Genauigkeit der Beobachtungen nicht hinreicht, um eine solche Berechnung — wenigstens auf Grund der einzigen vorliegenden Beobachtungsreihe — zu lohnen, weshalb ich die betreffenden Rechnungen hier unterdrücke. Eine ungefähre Schätzung des Einflusses der Veränderlichkeit jener Grössen erhält man, wenn man für α den oben aus k_0 und k_{18} gefundenen Werth 0,00516 oder 0,00494, oder den Mittelwerth 0,005 nimmt und β vernachlässigt; dies gibt:

$$a = -\,0{,}0197, \qquad b = 0{,}0007, \text{ wodurch aus (a) folgt:}$$

$$h_n = {}^{10}\log \frac{x_n}{x_{n+6}} - M\mu^2 = \log\left[1 - \frac{0{,}00643\, e^{-\frac{\mu^2}{6} n} - 0{,}00038\, e^{-\frac{2\mu^2}{6} n}}{1 - 0{,}01237\, e^{-\frac{\mu^2}{6} n} + 0{,}00032\, e^{-\frac{2\mu^2}{6} n}}\right].$$

Hiernach nimmt, wenn n von 0 bis 18 wächst, h_n dem Zahlenwerthe nach beständig ab von $-\,0{,}00267$ bis $-\,0{,}00085$, ist also viel kleiner als die beobachteten Abweichungen der Werthe von h_n voneinander, welche nach der fünften Columne von Tab. I bis auf 0,014 gehen, und erhebt sich schwerlich viel über die Grenzen der Beobachtungsfehler; denn einem Ablesungsfehler dx_n entspricht in h_n ein möglicher Fehler:

$$M dx_n \left(\frac{1}{x_n} + \frac{1}{x_{n+6}}\right) = M(1 + e^{\mu^2}) \frac{dx_n}{x_n} = 1{,}08 \frac{dx_n}{x_n},$$

also für den grössten Werth $x_n = 266$ ein Fehler $0{,}004\, dx_n$, für den kleinsten $x_n = 87$ ein Fehler $0{,}012\, dx_n$, also ein

Digitized by Google

Fehler, welcher, wenn man einen Ablesungsfehler $dx_n = 0{,}4$ Scalentheile als möglich annimmt, zwischen 0,0016 und 0,0048 schwankt. Ausserdem folgt aus den in (c) angegebenen Werthen, unabhängig von der obigen, immerhin unsicheren Annahme über den Werth von α, dass, wenn $\alpha > 0{,}0023$ ist, h_n mit wachsendem n wächst und nicht, wie Weber aus den Zahlen der fünften Columne von Tab. I schliesst, abnimmt.

Wenn demnach die Veränderlichkeit der Grössen k, ζ, k_1, ζ_1 mit der Temperatur nicht hinreicht, die in der vorstehenden Tabelle hervortretenden Unregelmässigkeiten zu erklären, so handelt es sich darum, eine andere Erklärung aufzufinden. Eine solche — wenigstens für den grössten Theil der erwähnten Unregelmässigkeiten — glaube ich im folgenden, schon in der Einleitung berührten Umstande nachweisen zu können. Das System der zwei Kupferplatten und der dazwischen befindlichen Wasserlamelle wurde in einem bestimmten Moment auf eine Eisplatte herabgelassen und sofort mit einer „dauernd auf 0° abgekühlten" cylindrischen Kappe von Kupferblech umgeben. Dass nun dabei, wie Weber annimmt, die Hülle wirklich von Beginn der Beobachtungen an die Temperatur 0° haben sollte, ist schwerlich zu verbürgen; bezeichnen wir demnach mit ϑ die Temperatur der Hülle, mit $-\tau_0$ den constanten Temperaturüberschuss der Unterseite der unteren Kupferplatte über die Temperatur der Umgebung, mit $-\tau_1$ den daraus resultirenden stationären Temperaturüberschuss der oberen Kupferplatte, so ist der wirkliche Temperaturüberschuss dieser Platte über 0° (von welchem man annehmen kann, dass er in der That beobachtet wurde[1]), da die zweite Löthstelle des Thermoelements durch Eis dauernd auf 0° erhalten wurde):

$$u = \vartheta - \tau_1 + U,$$

wo $U = Ae^{-\mu^2 t}$ der in § 4 bestimmte Ausdruck ist; setzen wir also die (jedenfalls positive) Temperatur $\vartheta - \tau_1 = \tau$, so tritt an Stelle der Gl. (a') die folgende:

$$u = \tau + Ae^{-\mu^2 t},$$

oder, wenn wir an Stelle der Temperaturen die proportionalen Galvanometerausschläge setzen:

1) Vgl. Weber, l. c. p. 124.

Digitized by Google

(1) $$x = s + A e^{-\mu^2 t}.$$

Dabei kann ϑ und somit auch τ eine Function der Zeit sein; wir werden indess annehmen dürfen, dass zur Zeit des Beginnes der Beobachtungen τ oder s schon als constant betrachtet werden kann. Aus der Gl. (1) folgt nun, wenn n die Ordnungszahl der von 10 zu 10 Secunden ausgeführten Beobachtungen ist:

$$\frac{x_n}{x_{n+6}} = \frac{A e^{-\frac{\mu^2}{6} n} + s}{A e^{-\frac{\mu^2}{6}(n+6)} + s} = e^{\mu^2} \frac{1 + \frac{s}{A} e^{\frac{\mu^2}{6} n}}{1 + \frac{s}{A} e^{\frac{\mu^2}{6}(n+6)}},$$

oder, da jedenfalls $(s/A)^2$ vernachlässigt werden kann:

$$\frac{x_n}{x_{n+6}} = e^{\mu^2}\left[1 - \frac{s}{A}(e^{\mu^2} - 1) e^{\frac{\mu^2}{6} n}\right];$$

es nimmt also in der That, wie es die Zahlen der fünften Columne in Tab. I zeigen, x_n/x_{n+6} mit wachsendem n ab.

Um nun zunächst einen Näherungswerth von μ^2 zu berechnen, leiten wir aus (1) die Gleichung ab:

(2) $$\frac{x_n - x_{n+v'}}{x_{n+v'} - x_{n+v+v'}} = e^{\frac{\mu^2}{6} v}.$$

Nach dieser Gleichung habe ich in Tab. II p. 442 aus den in Tab. I angegebenen Werthen von x_n die Werthe von:

$$^{10}\log \frac{x_n - x_{n+6}}{x_{n+6} - x_{n+12}} = M\mu^2 \text{ und } \log \frac{x_n - x_{n+12}}{x_{n+6} - x_{n+18}} = M\mu^2$$

berechnet; dass dieselben noch mehr als die Werthe von $\log x_n/x_{n+6}$ von der Constanz abweichen, ist nicht zu verwundern, da ein Ablesungsfehler dx_n einen Fehler $M(dx_n/x_n)$ in $^{10}\log x_n$, dagegen einen Fehler $M dx_n/(x_n - x_{n+v})$ in $\log(x_n - x_{n+v})$ gibt; ein Ablesungsfehler $dx_n = 0{,}4$ Scalentheile würde in den letzten Werthen von $\log x_n - x_{n+6}/x_{n+6} - x_{n+12}$ einen Fehler $= 0{,}011$ zur Folge haben. Jedenfalls zeigt sich in diesen Zahlen keine Spur eines gesetzmässigen Ganges mehr. Das Mittel aus den beiden in Tab. II angegebenen Mitteln ist $M\mu^2 = 0{,}17161$, woraus $\mu^2 = 0{,}3951$.

Digitized by Google

Weiter folgt aus (1) die Gleichung:

$$\frac{x_{n+v} - s}{x_n - s} = e^{-\frac{\mu^2}{6} v}, \tag{3}$$

woraus:

$$s = \frac{x_{n+v} - e^{-\frac{\mu^2}{6} v} x_n}{1 - e^{-\frac{\mu^2}{6} v}}. \tag{4}$$

Mit dem Werthe $\mu^2 = 0{,}3951$ ergeben sich nun die in Tab. III aufgeführten Werthe von:

$$g_n = x_{n+6} - e^{-\mu^2} x_n = (1 - e^{-\mu^2})\, s$$

und $$g'_n = x_{n+12} - e^{-2\mu^2} x_n = (1 - e^{-2\mu^2})\, s.$$

Tabelle III.

	g_n	g'_n
0	2,3	4,3
1	2,3	3,8
2	2,1	4,3
3	2,8	4,8
4	3,0	4,5
5	2,9	4,8
6	2,7	4,9
7	2,2	4,3
8	2,9	4,8
9	3,0	5,1
10	2,5	4,3
11	2,8	4,2
12	3,1	4,2
13	2,8	
14	2,9	4,5
15	3,1	$s = 8{,}24$
16	2,6	
17	2,3	
18	2,1	
	2,7	
	$s = 8{,}27$	

Tabelle IV.

h_n	h'_n	$h_n - M\mu^2$	$h'_n - M\mu^2$
0,17262	0,17202	+0,00078	+0,00028
17258	17304	+ 74	+ 130
17318	17207	+ 134	+ 33
17135	17089	− 49	− 85
17050	17140	− 134	− 34
17091	17095	− 93	− 79
17142	17048	− 42	− 126
17351	17209	+ 167	+ 95
17093	17073	− 91	− 101
17042	16951	− 142	− 223
17231	17234	+ 47	+ 60
17099	17291	− 85	+ 117
16955	17289	− 229	+ 115
17067		− 117	
17053	0,17163	− 131	
16860	0,17174	− 324	
17238		+ 54	
17433		+ 249	
17623		+ 439	
0,17184			
0,17184			

Aus den Mittelwerthen der Tab. III ergibt sich:

$$s = \frac{g_n}{1 - e^{-\mu^2}} = \frac{2{,}7}{1 - e^{-\mu^2}} = 8{,}27 \text{ u. } s = \frac{g'_n}{1 - e^{-2\mu^2}} = \frac{4{,}5}{1 - e^{-2\mu^2}} = 8{,}24;$$

nehmen wir den Mittelwerth $s = 8{,}25$, so folgt, da der Reductionsfactor der beobachteten Galvanometerausschläge auf Temperaturen $= \frac{1}{17}$ ist, $\tau = \vartheta - \tau_1 = 0{,}5^0$, ein wohl kaum als unwahrscheinlich zu bezeichnender Werth. Liesse sich der Ausdruck $g_n = x_{n+v} - e^{-(\mu^2/6)\, v} x_n$ durch die Gl. (a), d. h. durch:

Digitized by Google

$$x_n = Ae^{-\frac{\mu^2}{6}n}\left(1 + ae^{-\frac{\mu^2}{6}n} + be^{-2\frac{\mu^2}{6}n}\right)$$

darstellen, so müsste:

$$g_n = -Ae^{-\frac{\mu^2}{6}v}\left(1-e^{-\frac{\mu^2}{6}v}\right)e^{-\frac{\mu^2}{3}n}\left[a+b\left(1+e^{-\frac{\mu^2}{6}v}\right)e^{-\frac{\mu^2}{6}n}\right]$$

sein, es müsste also je nach den Werthen der sehr kleinen Constanten a und b g_n mit wachsendem n entweder beständig zunehmen (dies würde unter der wahrscheinlichen Voraussetzung $\alpha > 0{,}0023$ stattfinden) oder beständig abnehmen oder ein einziges Maximum oder Minimum haben; von allem diesem zeigen die vorstehenden Werthe von g_n und g'_n keine Spur, sondern dieselben sind constant innerhalb der vermuthlichen Grenzen der Beobachtungsfehler, welche bei der ersten Reihe $= (1 + e^{-\mu^2})\,dx = 1{,}7\,dx_n$, also, wenn wir $dx_n = 0{,}4$ setzen, $= 0{,}7$ angenommen werden können.

Mit dem Werthe $s = 8{,}25$ ergeben sich nun die in Tab. IV a. v. S. aufgeführten Werthe von:

$$h_n = {}^{10}\log\frac{x_n - s}{x_{n+6} - s} = M\mu^2 \text{ und } h'_n = \tfrac{1}{2}\,{}^{10}\log\frac{x_n - s}{x_{n+12} - s} = M\mu^2,$$

deren Mittel 0,17184 und 0,17163 sind. Die dritte und vierte Columne enthalten die Abweichungen von den (in der gleich anzugebenden Weise berechneten) Mittelwerthen 0,17184 und 0,17174; dieselben sind, wie man sieht, bedeutend kleiner als bei den Werthen von $\log x_n/x_{n+6}$ der Tab. I, im Maximum, wenn wir die vier letzten Beobachtungen, bei denen wegen der Kleinheit von x_n die Beobachtungsfehler einen bedeutenden Einfluss haben, ausschliessen, bei h_n 0,00229, bei h'_n 0,00130; sie gehen also schwerlich über die Grenzen der Beobachtungsfehler hinaus, welche, wie schon oben angegeben, wenn man einen Ablesungsfehler von 0,4 Scalentheilen als möglich annimmt, bis auf 0,0048 gehen können. Jedenfalls ist hier jede Spur einer gesetzmässigen Zu- oder Abnahme mit der Zeit verschwunden.

Um aus h_n und h'_n genauere Werthe von $M\mu^2$ zu erhalten, ist es nicht rationell, einfach das Mittel zu nehmen; einmal weil dabei das Gewicht jeder einzelnen Beobachtung nicht berücksichtigt wird, welches $= \delta^{2n}$ gesetzt werden kann,

Digitized by Google

wenn $\delta = e^{-\mu^2/6}$ ist, worin für μ^2 der erste Näherungswerth 0,3951 genommen werden kann; und zweitens, weil in:

$$\sum_{0}^{18}[\log(x_n - s) - \log(x_{n+6} - s)] = \sum_{0}^{5}\log(x_n - s) - \sum_{19}^{24}\log(x_n - s)$$

die mittleren Beobachtungen von $n = 6$ bis $n = 18$ herausfallen würden. Sondern nach den Principien der Methode der kleinsten Quadrate hat man die Gleichung $M\mu^2 = h_n$ mit δ^n zu multipliciren, wodurch sich die (allerdings von den gewöhnlichen Mittelwerthen kaum abweichenden) Werthe ergeben:

$$M\mu^2 = \frac{\Sigma\delta_{2n}\, h_n}{\Sigma\delta^{2n}} = 0{,}17184, \qquad M\mu^2 = \frac{\Sigma\delta^{2n}\, h'_n}{\Sigma\delta^{2n}} = 0{,}17174.$$

(Die Methode der kleinsten Quadrate würde eigentlich eine gleichzeitige Berechnung der drei Unbekannten μ^2, s und A in Gl. (1) verlangen; ich habe indessen gefunden, dass eine solche Berechnung keine genauere Uebereinstimmung gibt, weil dabei in den Coëfficienten die Grösse μ^2 vorkommt, für welche doch ein Näherungswerth gesetzt werden müsste.) Der mittlere Fehler der ersten Bestimmung ergibt sich = 0,00030, der der zweiten = 0,00028, woraus ein mittlerer Ablesungsfehler von 0,195, resp. 0,196 Scalentheilen folgt. Die gewiss durchaus zulässige Grösse dieses Ablesungsfehlers ist ein Beweis, dass die Abweichungen der einzelnen Werthe von $M\mu^2$ sich in der That vollständig aus Beobachtungsfehlern erklären lassen, dass also eine Abhängigkeit der Leitungsfähigkeit des Wassers von der Temperatur aus den Weber'schen Beobachtungen sich nicht constatiren, geschweige berechnen lässt.

Aus dem Mittel $M\mu^2 = 0{,}17179$ der zwei vorstehenden Werthe ergibt sich als wahrscheinlichster Werth:

$\mu^2 = 0{,}39556$, mit einem mittleren Fehler $= \frac{0{,}00029}{M} = 0{,}00067$.

Dieser Werth weicht beträchtlich von dem Mittelwerthe $M\mu^2 = 0{,}15980$ der fünften Columne von Tab. I ab, noch mehr von dem Werthe 0,15619, welchen Weber[1]) als Mittel aus

1) l. c. p. 312.

Digitized by Google

sämmtlichen Beobachtungsreihen ableitet und zur Berechnung von k benutzt.

Die zweite von Weber vollständig mitgetheilte Beobachtungsreihe für Wasser wurde bei einer Temperatur der Umgebung von 18,5° angestellt. Für diese erhalten wir die in Tab. V angegebenen Werthe der in Gl. (2) vorkommenden Quotienten, wobei wieder n die Ordnungszahl der von 15 zu 15 Secunden angestellten Beobachtungen bezeichnet.

Tabelle V.

	$\log x_n$	$\log \frac{x_n - x_{n+4}}{x_{n+4} - x_{n+8}}$	$\log \frac{x_n - x_{n+8}}{x_{n+4} - x_{n+12}}$	$\log \frac{x_n - x_{n+5}}{x_{n+4} - x_{n+9}}$
0	2,39252	0,18677	0,18396	0,18926
1	34928	19774	19081	19385
2	30060	18226	18315	18178
3	25624	18758		18270
4	21085	17966	0,18597	18554
5	16554	18011		18134
6	12189	18400		
7	07591			0,18574
8	03181	0,18544		
9	1,98900			
10	94498			
11	89927			
12	85309			
13	81425			
14	77159			

Tabelle VI.

	g_n	g'_n
0	1,51	2,40
1	1,67	2,42
2	2,12	2,40
3	1,47	2,61
4	1,64	2,54
5	2,04	2,32
6	1,77	1,59
7	1,64	2,49
8	1,14	2,45
9	1,63	
10	1,65	2,36
	1,66	$s = 4,98$
	$s = 4,77$	

Tabelle VII.

	h_n	h'_n
0	0,18626	0,18612
1	18889	18652
2	18396	18484
3	18661	18635
4	18599	18769
5	18415	18522
6	18573	18592
7	18610	
8	18940	0,18609
9	18629	0,18609
10	18612	
	0,18632	
	0,18633	

Digitized by Google

Mit dem Mittelwerth $M\mu^2 = 0{,}18572$ der drei darunterstehenden Mittel ergeben sich, entsprechend der Gl. (4), die in Tab. VI aufgeführten Werthe von:

$$g_n = x_{n+4} - e^{-\mu^2} x_n = s(1 - e^{-\mu^2})$$

und $$g'_n = x_{n+6} - e^{-\frac{3}{2}\mu^2} x_n = s(1 - e^{-\frac{3}{2}\mu^2}),$$

woraus $s = 4{,}77$ und $s = 4{,}98$. Mit dem Mittelwerthe $s = 4{,}9$ sind in Tab. VII die Werthe von:

$$h_n = \log \frac{x_n - s}{x_{n+4} - s} = M\mu^2 \text{ und } h'_n = \tfrac{1}{2} \log \frac{x_n - s}{x_{n+8} - s} = M\mu^2$$

berechnet, deren Mittel 0,18632 und 0,18609 sind; die in der oben angegebenen Weise nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneten Mittel sind 0,18633 und 0,18609. Aus dem Mittel dieser zwei Werthe $M\mu^2 = 0{,}18621$ ergibt sich schliesslich als der wahrscheinlichste Werth:

$$\mu^2 = 0{,}42877.$$

Strassburg, 10. März 1881.

IV. *Ueber die Verdichtung von Gasen an Oberflächen in ihrer Abhängigkeit von Druck und Temperatur;* von *Heinrich Kayser.*

Zweiter Theil.

In dem ersten Theile dieser Arbeit[1]) habe ich die Verdichtung der Gase durch die Kohle untersucht.[2]) Ich habe

1) H. Kayser, Wied. Ann. **12.** p. 526—537. 1881.

2) Hr. Chappuis hat mir brieflich mitgetheilt, dass er das spec. Gewicht der Kohle etwa gleich 1,5 gefunden hat, während meine Angaben in Uebereinstimmung mit denen von Saussure um 0,51 schwanken. In der That sinkt luftleere Buchsbaumkohle im Wasser unter, und ich habe bei Wägung im Wasser das spec. Gewicht um 1,4 liegend gefunden. Es sind demnach bei einem Cubikcentimeter Kohle höchstens 0,38 ccm von Kohlensubstanz erfüllt, der übrige Raum von 0,62 ccm ist von Poren eingenommen. Die in dem ersten Theile der Arbeit gegebenen Zahlen bleiben daher noch gültig, wenn man überall noch 0,62 subtrahirt, nur stellen sie die von 1 ccm Kohle (nicht Kohlensubstanz) adsor-

Digitized by Google

die Erscheinungen nach einem Vorschlage von Herrn E. du Bois-Reymond als Adsorptionserscheinungen bezeichnet, während sie gewöhnlich Absorption genannt und somit zusammengeworfen werden mit der Absorption der Gase durch Flüssigkeiten oder auch mit der Absorption der Wärme, des Lichts. Bei allen diesen Absorptionserscheinungen hat man es mit Vorgängen zu thun, welche sich in den Zwischenräumen der Molecüle der Körper abspielen. Die Adsorptionserscheinungen dagegen gehen nicht zwischen den Molecülen, sondern an freien Körperoberflächen vor sich und sind durchaus nicht von der Grössenordnung molecularer Abstände, wie die im Folgenden anzugebenden Versuche gezeigt haben. Mir erscheint daher die Einführung eines besonderen Namens für die ihrem Wesen nach so anderen Vorgänge durchaus gerechtfertigt.

Nach Beendigung der Versuche mit Kohle wandte ich mich zur Untersuchung der Adsorption an Glasflächen.

Den wichtigen Schritt von porösen Körpern mit unbekannter Oberfläche zu Bündeln von Glasfäden mit bekannter Oberfläche hat Magnus[1]) gemacht. Die adsorbirten Gasmengen sind so klein, dass man Messungen nur an grossen Oberflächen anstellen kann, und da war die Benutzung von Glasfäden, allenfalls auch noch von Mikroskopdeckgläschen

---

birte Gasmenge dar. Wesentlich geändert wird dagegen der Vergleich der Resultate von Joulin, Chappuis und mir: es werden von 22,5 g Kohle bei 19° adsorbirt folgende Gasmengen, diese reducirt auf 0° und 760 mm:

	Druck	100	200	300	400	500	600	700
Adsorbirte Gasmenge	Kayser .	220	370	470	560	610	660	730
	Chappuis	250	450	580	680	760	820	870
	Joulin . .	280	530	700	790	870	950	1000

Die Zahlen werden einander ähnlicher, Pfaffenkappelkohle steht in der Mitte zwischen Buchsbaum und Erle, und zwar adsorbirt die dichteste Kohle am wenigsten, die lockerste am meisten Gas, was ich gleich hier hervorheben will.

1) Magnus, Pogg. Ann. **89.** p. 604. 1853.

Digitized by Google

der einzige mögliche Weg. Derselbe ist dann auch später von Fr. Weber[1]) und Chappuis[2]) eingeschlagen worden.

Weber glaubte aus seinen Zahlen ein Gesetz ableiten zu können (welches indessen falsch ist), nämlich, dass die Mengen der verdichteten Gase proportional der Wurzel aus ihrer Dichte seien. O. E. Meyer[3]) hat sogar auf diese Angabe hin eine Theorie der Adsorption zu entwickeln gesucht.

Leider hat Weber seine Versuche nie publicirt, sodass man sich selbst kein Urtheil über dieselben bilden kann.

Das Glas wurde zu meinen Versuchen auf ein grosses, 4 m im Umfang haltendes Rad gesponnen, welches sehr schwer war, um die Umdrehungsgeschwindigkeit, von welcher die Dicke des Fadens wesentlich abhängt, möglichst constant zu halten. Das Rad wurde entweder von einem Gasmotor oder mit der Hand gedreht; an seiner Axe war ein Tourenzähler angebracht, welcher die Zahl der gemachten Umdrehungen und damit die Länge des Fadens angab. Glaubte ich, genug Fäden zu haben, so wurde das ganze Bündel vom Rade abgenommen, in etwa 12 cm lange Stücke zerschnitten und gewogen. Ich benutzte durchweg Thüringer Glas mit dem spec. Gewicht 2,45. Aus der Länge, dem wirklichen Gewicht der Fäden und dem spec. Gewicht liess sich der mittlere Querschnitt und damit die Oberfläche der Fäden berechnen. Um zu ermitteln, ob der Querschnitt in der That gleichmässig genug ist, um ihn aus einer Gesammtwägung zu bestimmen, habe ich einige mal kürzere Stücke, 100 bis 200 Umdrehungen, einzeln gewogen und mich überzeugt, dass die Gewichtsdifferenzen für gleiche Längen noch nicht 0,5 % betrugen. Natürlich gilt das nur für das in einer Sitzung gesponnene Glas, während an verschiedenen Tagen, wo die Gebläseflamme anders regulirt, auch die Radgeschwindigkeit eine andere ist, erhebliche Unterschiede der Fadendicke eintreten können.

Die Fäden wurden in das Adsorptionsgefäss gefüllt,

1) Weber, Tagebl. d. 45. Naturf.-Vers. Lpz. p. 113. 1872.
2) Chappuis, Wied. Ann. **5**. p. 1. 1879.
3) O. E. Meyer, Theorie der Gase, p. 308. 1877.

Digitized by Google

welches an einer Seite noch nicht zugeblasen war, und dann das Gefäss zugeschmolzen. Die ersten Versuche wurden mit Fäden von mässiger Länge, 5 bis 10 km, angestellt; indess nach wochenlangen Versuchen überzeugte ich mich, dass die Adsorption zwar erkennbar, allein viel zu klein sei, als dass nicht ihr Gang von Beobachtungsfehlern vollkommen verdeckt würde.

Nun wurden Glasfäden, deren Gesammtlänge bis zu 100 km ging, wodurch ich eine Oberfläche von etwa 12 qm erhielt, verwandt; aber auch hier blieb das Resultat für die meisten Gase ein vollkommen ungenügendes; nur bei Ammoniak, welches sich durch besonders starke Adsorption auszeichnet, waren brauchbare Resultate zu verzeichnen. Dagegen machte sich bei NH_3 ein anderer Uebelstand geltend, nämlich, dass auf die Dauer die Hähne und Schliffe nicht dicht halten: das Fett wird verseift, und nun kommt Diffusion mit ins Spiel, sodass man scheinbar enorme Adsorption erhält.

Ich erkannte schliesslich, dass mit meinem Apparate nichts zu machen sei, dass sämmtliche Hähne und Schliffe daraus entfernt werden müssten. Dies ist nun glücklicherweise möglich, indem man die Hähne nach einem Vorschlage von Hagen[1]) durch U-förmige Röhren ersetzt, die ich, da sie die Stelle von Hähnen, resp. Ventilen, (bei der Töpler'schen Pumpe) vertreten, als Ventilröhren bezeichne. Dieselben werden sich vielfach ausserordentlich zweckmässig zeigen, namentlich, wenn man mit kleinen Drucken arbeitet; unbequemer, aber noch brauchbar bleiben sie bis zu Drucken von etwa $2^1/_2$ Atmosphären, wobei sie schon eine Länge von 2 m haben müssen. Da ich bis zu etwa zwei Atmosphären zu gehen beabsichtigte, so nahm ich eine Länge von etwa 1,6 m.

Mein Apparat nahm nun die auf Taf. IV Fig. 4 gegebene Form an; er zerfällt in drei Theile: der Gasbehälter *A*, der zur Messung bestimmte Theil *B*, das Adsorptionsgefäss *C*. Diese drei Theile sind durch Kundt'sche Glasfedern, welche in der Figur fortgelassen sind, verbunden.

1) Bessel-Hagen, Wied. Ann. **12.** p. 430. 1881.

Digitized by Google

Das Gasometer *A* ist eine Glaskugel von etwa 1 l Inhalt, an welche oben und unten ein Rohr angeblasen ist. Das untere Rohr ist durch einen Hahn *G* verschliessbar, taucht im übrigen aber bis etwa an die Kugel in ein Gefäss *L* mit Quecksilber. Das obere Rohr hat ein Seitenröhrchen *K* und führt selbst zu dem ersten Ventilrohr *D*.

Es ist noch zu bemerken, dass das absteigende Rohr der Ventilröhren nicht eben so weit sein darf wie das aufsteigende; soll das Gas, wie bei mir, in der Richtung von *A* nach *C* eintreten, so muss das rechts liegende, aufsteigende Rohr D_2 weiter sein als D_1; ist nämlich in *B* und *C* der Druck geringer als in *A* (was immer der Fall ist, wenn man durch Oeffnen des Ventils neues Gas von *A* herüberschaffen will), so steht das Quecksilber im rechten Schenkel des Ventils höher als im linken; soll nun das Gas von links nach rechts herüber, so würde es die Quecksilbersäule in die Höhe und in die übrigen Theile des Apparates schleudern, wenn die Querschnitte der Röhren nicht so verschieden sind, dass das Gas in einzelnen Blasen durch das Quecksilber in die Höhe steigen kann. Bei meinem Apparat waren die Durchmesser der Röhren etwa 1,5 und 5 mm, was sich als genügend zeigte. Um doch etwa in die Höhe spritzendes Quecksilber aufzufangen, endigten die weiten Röhren in Kugeln, in welche die weiterführenden Röhren in Form einer nach oben gekrümmten Spitze eingeschmolzen waren, wie es die Figur zeigt. Bei sehr vorsichtigem Arbeiten sind indessen diese Kugeln nicht nöthig, und sie wären besser fortgeblieben.

An das Ventilrohr *D* schliesst sich mittelst Capillaren das Maassrohr *E*; es ist dies ein in Centimeter getheiltes, sorgfältig mit Quecksilber calibrirtes Rohr von etwa 1 cm Weite. Daran schliesst sich das zweite Ventilrohr *F*, ebenso eingerichtet wie das erste, daran dann vermittelst Capillaren das Adsorptionsgefäss *C*, bestehend in einem cylinderförmigen Gefäss von etwa 20 cm Länge und 5 cm Durchmesser.

An die Ventilröhren sowohl wie an *E* sind unten Schläuche befestigt, welche zu Quecksilbergefässen führen, die man heben und senken kann. Unterhalb der Ventilröhren sind noch die Hähne *H* und *I* angeblasen, um die Communication

Digitized by Google

des Quecksilbers in den Röhren mit dem äusseren Quecksilber aufheben zu können.

Sämmtliche bei der Messung mit Gas erfüllten Räume, also D_2, die verbindenden Capillaren zwischen *D*, *E*, *F* und *C*, und das Ventilrohr *F* waren durch Quecksilberwägung calibrirt.

Das ganze, sehr zerbrechliche Röhrensystem war auf einem starken Brette befestigt und dies am Tische angeschraubt.

Zur Bestimmung der Temperatur des Gases hing neben *H* ein in Fünftelgrade getheiltes Normalthermometer.

Gearbeitet wurde mit dem Apparate folgendermassen: Das Quecksilber in den Ventilröhren wurde soweit gesenkt, dass dieselben offen waren, dann die Hähne *H* und *I* geschlossen. *C* mit den Glasfäden wurde in ein Oelbad von 300° gebracht. Das Seitenröhrchen *K* wurde durch ein Hahnstück mit der Töpler'schen Pumpe verbunden und der ganze Apparat stehen gelassen, indem von Zeit zu Zeit einige Pumpenzüge das sich loslösende Gas entfernten und den Druck auf etwa 0,001 mm erhielten. Hahn *G* war dabei geschlossen, sodass der Gasbehälter mit ausgepumpt wurde. Nach 24 Stunden wurden die Hähne *H* und *I* geöffnet, das Quecksilber steigt bis zur Barometerhöhe und schliesst die Räume *C*, *E* und *A* voneinander ab. Nun wird der Hahn zwischen Gasbehälter und Pumpe geschlossen, die Pumpe entfernt, und statt ihrer der Gasentwickelungsapparat angebracht; öffnet man wieder den Hahn, so saugt *A* sich voll Gas; dann wird *G* geöffnet und noch 5 bis 10 l Gas durch *A* hindurchgetrieben, welches durch *G* und das Quecksilber in *L* entweicht; endlich wird das Röhrchen *K* zwischen *A* und dem Hahn abgeschmolzen.

Es ist nun der ganze Apparat vollständig abgeschlossen, alle Theile sind zusammengeschmolzen, es kann also weder Gas heraus noch hinein; die einzigen Oeffnungen sind die bei *G*, *H*, *I* und am unteren Ende von *E*, und diese sind durch Quecksilbersäulen von kleinem Querschnitt verschlossen, sodass wohl keine merkliche Diffusion hindurch stattfinden kann.

Digitized by Google

Es wird nun aus *A* Gas in den Theil *B* hinübergebracht, indem man Hahn *H* öffnet und *M* soweit senkt, dass das Ventil offen wird; in Blasen steigt das Gas durch D_2 in die Höhe und gelangt nach *E*. Hat man genug Gas, so wird *M* wieder gehoben, sodass das Ventil abgeschlossen ist, und Hahn *H* geschlossen. Dann wird der Stand des Quecksilbers in D_2, *E* und F_1 abgelesen, ausserdem die Niveaudifferenz des Quecksilbers in *E* und *O* mittelst Kathetometer, endlich Thermometer und Barometer, — damit ist die in *B* eingelassene Gasmasse bestimmt. Dann wird *E* in Verbindung mit *C* gebracht, indem man *I* öffnet, *N* senkt; das Gas tritt in Blasen durch F_2, endlich ist das Ventil ganz frei von Quecksilber; in dieser Stellung wird *I* geschlossen und dann 24 Stunden gewartet, während *C* in einem Bade von der gewünschten Temperatur steckt. Dann wird wieder das im Apparat vorhandene Gas bestimmt durch Ablesung an D_2, *E*, *O*, Thermometer und Barometer. Die Differenz zwischen den beiden gemessenen Gasmassen gibt die adsorbirte Masse.

Um zu höherem Druck überzugehen, wird neues Gas zugelassen. Dazu wird zunächst *I* geöffnet, *N* gehoben, also *C* von *E* getrennt. Es wird dabei die von der ersten Füllung im Apparat noch vorhandene Gasmenge in D_2, *E*, F_1, — deren Masse man kennt, — zurückgenommen. Dann wird durch Oeffnen von *H*, Senken von *M* neues Gas aus *A* nach *B* geschafft, hier gemessen, *E* in Verbindung mit *C* gebracht u. s. w. Alle Manipulationen sind ebenso einfach auszuführen, wie umständlich zu beschreiben; es ist genau dasselbe Verfahren, wie bei dem alten Apparat, nur dass an Stelle des Oeffnens und Schliessens der Hähne *F* und *C* dort, hier Heben und Senken des Quecksilbers in den Ventilröhren *D* und *F* getreten ist.

Statt des Gases, welches aus dem Gasreservoir *A* entnommen wird, tritt Quecksilber aus *L* in dasselbe ein, sodass das Gas hier immer nahezu Atmosphärendruck behält.

Bei den Messungen wurden die Volumenbestimmungen bis auf 0,01 ccm gemacht, die Druckablesungen bis auf 0,1 mm. Ich glaube nicht, dass die Fehler in der Volumenbestimmung durch falsche Calibrirung oder Ablesung je

Digitized by Google

0,1 ccm erheblich überschritten haben können. Eine weit beträchtlichere Fehlerquelle dagegen wird die ungenügende Temperaturbestimmung sein; da mein Apparat über 1,6 m hoch war, und die Temperatur in verschiedenen Höhen des Zimmers bekanntlich erheblich variiren kann, so mögen häufig die oberen Theile eine andere Temperatur gehabt haben als die, welche ich an *E* ablas. Um diesen Einfluss möglichst gering zu machen, waren sämmtliche Röhren Capillaren; leider sind solche aber nicht brauchbar für D_2 und F_2, auch sind die Kugeln an den Ventilröhren in dieser Beziehung sehr schädlich. Jedenfalls schreibe ich die grösseren vorkommenden Beobachtungsfehler hauptsächlich diesem Umstande zu.

Mit diesem Apparate, welcher tadellos functioniren zu müssen schien, da jeder Verlust von Gas ausgeschlossen war, glaubte ich die Aufgabe lösen zu können, die Adsorption von Gasen an Flächen von Glas und Metallen als Function von Druck und Temperatur in absoluten Zahlen darzustellen.

Da die erreichbaren Oberflächen doch noch sehr klein waren, die adsorbirten Mengen daher von den Beobachtungsfehlern noch stark beeinflusst wurden, so beabsichtigte ich, auf folgende Art vorzugehen: für das am stärksten adsorbirte Gas, Ammoniak, sollten die Beobachtungsfehler durch zahlreiche Versuchsreihen eliminirt, und mit möglichster Genauigkeit die Zahl für einen Druck und eine Temperatur an Glasfäden mit bekannter Oberfläche bestimmt werden. Dann wollte ich durch Glaspulver eine sehr grosse, zunächst unbekannte Oberfläche herstellen; es sollte die bei demselben Druck und derselben Temperatur von ihr adsorbirte Gasmenge festgestellt, und durch die an Glasfäden gewonnene Zahl die Oberfläche des Pulvers berechnet werden. An dieser nun bekannten grossen Oberfläche — ich glaubte 100 qm leicht erreichen zu können — wären dann auch die Zahlen für die anderen Gase mit genügender Genauigkeit zu bestimmen gewesen.

Das zu den Versuchen benutzte Ammoniak wurde in der bekannten Weise durch Erhitzen käuflicher Ammoniakflüssigkeit aus dieser ausgetrieben und getrocknet, indem

Digitized by Google

es langsam durch Röhren mit Aetzkalk von 2,5 m Länge hindurchging.

Ich begann mit zwei verschiedenen Gefässen voll Glasfäden zu arbeiten. Das erste enthielt Fäden von folgenden Längen und Radien:

Längen:	1865,58 m;	18153,27 m;	7819,5 m;	32821,8 m.
Radien:	0,0176 mm;	0,0139 mm;	0,0201 mm;	0,0206 mm.

Die Fäden hatten also zusammen eine Länge von 60 km, und ergaben, wenn man noch die Querschnitte der Fäden und die innere Fläche des Gefässes hinzurechnet, eine Oberfläche von 70516 qcm.

Das zweite Gefäss enthielt Fäden von folgenden Längen und Radien:

Längen:	22325,0 m;	36433,2 m;	4330,8 m;
Radien:	0,0261 mm;	0,0183 mm;	0,0223 mm;
Längen:	10726,75 m;	9645,0 m;	11550,0 m;
Radien:	0,0160 mm;	0,0211 mm;	0,0229 mm.

Die Gesammtlänge betrug demnach etwa 95 km, die Oberfläche 121 685 qcm. Der von den Fäden freie Raum im Adsorptionsgefäss betrug 292 ccm; er ist, wie bei der Kohle, durch Füllen des luftleeren Gefässes mit Quecksilber bestimmt.

Sämmtliche Versuche sind bei 0° gemacht. Als Ausdehnungscoëfficient des NH_3 ist 0,003 776 genommen; übrigens ist ein kleiner Fehler in diesem Coëfficienten nicht von grossem Einfluss, da es sich nur um die Umrechnung von Temperaturen, welche zwischen 12 und 18° lagen, auf 0° handelt. Ferner ist das Mariotte'sche Gesetz als streng gültig angenommen.

Die ersten Versuchsreihen gaben folgende Resultate:

Gefäss 1; 7,05 qm Oberfläche.

Druck	395,9 mm	610,0	822,1	976,8
Adsorb. Volumen	2,95 ccm	3,88	5,11	8,16

Gefäss 2; 12,17 qm Oberfläche.

Druck	244,4 mm	415,3	538,3	—
Adsorb. Volumen	2,95 ccm	6,98	8,26	—

Es ist hier das adsorbirte Gas ebenso angegeben wie bei den Versuchen mit Kohle, das Volumen des Gases ist also in Cubikcentimetern gemessen bei dem betreffenden

Digitized by Google

Druck, nicht aber bei 760 mm. Trägt man die Drucke als Abscissen, die adsorbirten Volumina als Ordinaten auf, so erhält man die Curven, welche auf Taf. IV Fig. 6 mit I und II bezeichnet sind. Das erste, was an diesen Curven auffällt, ist, dass sie beide mit wachsendem Druck ansteigen, während bei Kohle sämmtliche Curven sanken. Ausserdem sieht man aber, dass die adsorbirten Volumina durchaus nicht proportional den Oberflächen sind, dass die Steilheit der Curven eine ganz andere ist, sodass sie sich bei etwa 200 mm schneiden würden.

Ich stellte nun eine dritte Oberfläche her; der Glasfaden hatte eine Länge von etwa 86 km, einen Radius von 0,023 mm und ergab eine Oberfläche von 123 050 qcm. Der von den Fäden freie Raum betrug hier 237 ccm, die Fäden sind also hier enger zusammengepresst, als bei der zweiten Oberfläche. Der freie Raum ist hier bestimmt, indem das Gefäss leer gepumpt und abgeschmolzen, dann gewogen wurde. Dann wurde die Spitze unter ausgekochtem destillirten Wasser abgebrochen, worauf sich das Gefäss sehr vollständig mit Wasser füllte, dessen Gewicht den vorher freien Raum ergab.

Es wurden mit dieser Oberfläche zwei Versuchsreihen bei 0° gemacht.

Druck	278,1 mm	488,4	639,6	752,9
Adsorb. Volumen	4,29 ccm	5,24	4,48	6,53
Druck	269,4 mm	475,8	638,0	767,5
Adsorb. Volumen	4,29 ccm	3,19	4,46	4,33

Die Abweichungen in den beiden Reihen sind bei einzelnen Drucken sehr bedeutende, sie gehen bis zu 1 ccm vom Mittel; ich schreibe das dem Umstande zu, dass während dieser Beobachtungen die Zimmertemperatur ganz besonders schwankte, von einem Tage zum andern um 5,5°, sodass die Temperatur der verschiedenen Luftschichten ganz besonders verschieden gewesen sein kann. Nimmt man das Mittel beider Reihen, so ergibt sich:

Gefäss 3; 12,305 qm Oberfläche

Druck	274 mm	482	639	760
Adsorb. Volumen	4,29 ccm	4,22	4,47	5,43

Digitized by Google

Diese Zahlen sind auf Taf. IV Fig. 6 durch die mit III bezeichnete Curve dargestellt. Dieselbe zeigt anfangs kaum ein Steigen und weicht ganz ausserordentlich von Curve II ab, die doch an fast gleich grosser Oberfläche gewonnen ist.

Um die Resultate an der ersten Oberfläche mit den beiden anderen bequemer vergleichen zu können, ist Curve I_a construirt, indem alle Ordinaten von I mit 12,2/7,05 multiplicirt sind. Die Curven I_a, II und III zeigen also nun die Adsorption von drei verschiedenen Oberflächen von etwa 12,2 qm Grösse. Sie zeigen, dass sowohl die Grösse der Adsorption, als auch ihre Abhängigkeit vom Druck noch von anderen Umständen abhängen muss, als von der Grösse der Oberfläche.

Da die Herstellung des Gases und die Evacuirung des Gefässes stets die gleiche war, die Fäden von demselben Glase gesponnen waren, so schien es am wahrscheinlichsten, dass die Lagerung der Fäden, also die Grösse der Zwischenräume, von Einfluss sei. Dann müsste Glaspulver wesentlich andere Resultate ergeben.

Es wurde daher von demselben Glase ein Theil in einem Stahlmörser möglichst fein gestossen, und davon wurden in das Adsorptionsgefäss 487,6 g hineingefüllt. Zwei Beobachtungsreihen mit NH_3 bei 0° ergaben folgende Zahlen:

Druck:	Adsorb. Vol.:
250,5 mm	30,23 ccm
450,1	18,78
657,6	15,38
810,4	14,82
965,3	7,25
1094,2	7,45
1249,5	7,21

Druck:	Adsorb. Vol.:
274,8 mm	27,06 ccm
479,3	17,60
686,6	15,53
865,1	15,17
1030,9	7,95
1225,1	5,58
1305,0	5,62
1361,6	6,07
1408,0	5,78

Diese Resultate sind auf Taf. IV Fig. 6 durch die Curven IV und V dargestellt, welche die durch 100 g adsorbirte Gasmenge angeben; die Uebereinstimmung zwischen beiden Curven ist eine sehr befriedigende.

Es ergibt sich also das merkwürdige Resultat, dass während bei Glasfäden die Curven ansteigen, sie bei Glaspulver fallen, gerade so, wie bei Kohle. Höchst auffallend

Digitized by Google

and mir ziemlich unerklärlich ist ausserdem das plötzliche Abfallen der Curve bei 900 mm, welches beiden Beobachtungsreihen gemeinsam ist und schon wegen der Grösse des Sprunges — 7 ccm bei der ganzen Pulvermenge — durchaus nicht durch Beobachtungsfehler erklärt werden kann.

Ferner zeigt sich, dass während bei niedrigen Drucken von den Fäden weniger verdichtet wird, als von 100 g Pulver, bei höheren Drucken sich das Verhältniss umkehrt.

Es erschien mir nach diesen unerwarteten Resultaten, die ja die Unbrauchbarkeit der Methode für den eigentlich beabsichtigten Zweck — nämlich absolute Zahlen für die Adsorption der Gase zu finden — aufs deutlichste zeigte, interessant, ein anderes Gas zu untersuchen, und zwar ein noch leichter verdichtbares, da man sich dabei den Verhältnissen der gesättigten Dämpfe nähert.

Ich wählte schweflige Säure. Das Gas wurde aus Schwefelsäure und Kupfer hergestellt und in einem Hoffmann'schen Apparat durch Kältemischung condensirt, nachdem es getrocknet war. Aus dem Hoffmann'schen Apparat wurde es dann nach Bedarf in den Glasbehälter *A* gelassen, wobei es noch einmal getrocknet wurde. Bei der Berechnung wurde als Ausdehnungscoëfficient die Zahl 0,00386 benutzt.

Eine Versuchsreihe an der dritten Oberfläche von 12,3 qm Grösse bei 0° ergab die folgenden Zahlen:

Druck	229,3 mm	450,6	621,4	744,0
Adsorb. Volumen .	0,04 ccm	1,64	2,31	4,72
Druck	847,7 mm	915,9		
Adsorb. Volumen .	5,80 ccm	12,80		

Diese Zahlen sind durch die Curve VI dargestellt, welche wieder ansteigt. Während bei niedrigen Drucken viel weniger SO_2 verdichtet wird, als NH_3, so erreicht zwischen 800 mm und 900 mm Curve VI die Curve III; hier beginnt auch schon die Condensation des Gases, bei einem Drucke über 900 mm scheint schon beinahe alles zugelassene Gas verflüssigt zu werden.

Mit demselben Glaspulver, mit welchem die Versuche mit Ammoniak gemacht wurden, sind auch zwei Versuchs-

Digitized by Google

reihen mit SO_2 bei 0° angestellt, die wieder sehr gut übereinstimmen:

Druck:	Adsorb. Vol.:	Druck:	Adsorb.: Vol.:
220,4 mm	67,07 ccm	142,5 mm	82,38 ccm
481,1	38,51	431,3	37,19
700,8	30,72	655,7	30,34
870,9	30,51	836,0	31,00
1009,5	30,16		
1112,1	33,54		
1176,6	42,70		
1204,0	60,31		
1216,7	75,62		

Die Curven VII und VIII stellen diese Zahlen dar, wieder für 100 g berechnet.

Es zeigen sich also bei SO_2 genau dieselben Verhältnisse, wie bei NH_3, nur in viel auffallenderer Weise: bei beiden Gasen steigt die Curve für Glasfäden, sinkt die Curve für Glaspulver; bei beiden wird bei niedrigen Drucken von 100 g Pulver mehr adsorbirt, als von den Fäden, während es bei höheren Drucken umgekehrt ist, sodass die Curven sich schneiden. — Für schweflige Säure ist ausserdem in beiden Fällen der Druck der Verflüssigung erreicht, welcher an Glasfäden zwischen 900 mm und 1000 mm liegt, an Glaspulver bei 1200 mm.

Sehr hervorzuheben ist endlich noch, dass an Glasfäden NH_3 erheblich stärker verdichtet wird als SO_2, an Glaspulver dagegen die Adsorption der SO_2 sehr überwiegt, während für Kohle Ammoniak die erste Stelle einnimmt, wie für Glasfäden.

Die gefundenen Resultate sind ganz dazu angethan, unsere bisherigen Ansichten über die Adsorption der Gase umzustossen, namentlich, dass man es hier mit ganz einfachen Vorgängen zu thun habe, und dass die Dicke der verdichteten Schicht von der Ordnung molecularer Dimensionen sei.

Machen wir uns zuerst klar, welche Factoren bei der Adsorption von Einfluss sein können.

Aus dem Umstande, dass feste Körper überhaupt zusammenhalten, ist es klar, dass zwischen ihren Molecülen anziehende Kräfte wirken; sie werden Cohäsion genannt und

Digitized by Google

mögen in einem Ueberschuss der chemischen Affinität über die Atombewegung oder in einer besonderen Anziehungskraft bestehen. Bei den äusseren Molecülen der Körper, welche die Oberfläche bilden, sind diese Kräfte, die man dann Adhäsionskräfte zu nennen pflegt, nicht gebunden, da bei festen Körpern im allgemeinen die Molecüle der Oberfläche nicht dichter an einander gerückt sind, als die im Inneren, während bei Flüssigkeiten, deren Theilchen sich frei bewegen können, diese freien Kräfte zur Erzeugung der Oberflächenspannung verbraucht werden.

Bei festen Körpern werden nun diese freien Kräfte dazu verwandt, benachbarte Molecüle von Flüssigkeiten oder Gasen in ihrer Bewegung zu hemmen und festzuhalten, eine verdichtete Schicht derselben um sich zu bilden. Diese verdichtete Schicht wird nun aber ihrerseits auf das benachbarte Gas wirken und eine weniger dichte Schicht an sich bilden u. s. w., kurz es wird die Dichtigkeit des Gases von der der Schicht unmittelbar an der Wand nicht mit einem Sprunge zur gewöhnlichen Dichte übergehen, sondern in stetiger Aenderung, wenn auch die ganze Schicht von variabler Dichte sehr dünn sein mag.

Wie viel von einem Gase adsorbirt wird, wird daher von zwei Bedingungen abhängen, nämlich erstens von der Dichtigkeit an der Wand — sie wird von der Wechselwirkung zwischen Wand und Gas bestimmt — und zweitens von der Dicke der verdichteten Schicht — diese wird von der Natur des Gases bestimmt werden.

1) Wie stark das Gas an der Wand verdichtet wird, das wird einmal von den an der Oberfläche freien Kräften abhängen, für deren Grösse vielleicht ein Maass in der Dichtigkeit des Körpers oder in seinem Widerstand gegen Zerreissen gefunden werden kann; zweitens aber wird es von der chemischen Affinität des Gases zu der Wand abhängen; ist diese sehr gross, so wird die Schicht sehr dicht sein; man kann sich aber auch den anderen Fall denken, dass nämlich die Affinität negativ wäre und der Adhäsion entgegenwirkte.

2) Die Dicke der verdichteten Schicht wird davon ab-

Digitized by Google

hängen, wie nahe die Molecüle des Gases im natürlichen Zustande sind, also vom Drucke; dann von der Geschwindigkeit der Molecularbewegung, also von der Dichte des Gases und von seiner Temperatur; endlich von der Cohäsion zwischen den Gasmolecülen. Dass eine solche Anziehung zwischen den Gasmolecülen existirt, haben die bekannten Versuche von Joule und Thomson bewiesen, welche zeigen, dass ein Gas bei Ausdehnung ohne äussere Arbeit Wärme verbraucht, also innere Arbeit leistet. Auch ist die Grösse der Cohäsion nach der Theorie von van der Waals und Clausius aus Regnault's und Andrew's Versuchen berechnet worden, sodass wir wenigstens die relativen Grösseverhältnisse kennen.

Es sind also bei der Adsorption folgende Punkte zu berücksichtigen:

1) die Grösse der an der Wand freien Kräfte,
2) die chemische Affinität zwischen Wand und Gas,
3) die Cohäsion des Gases,
4) die Dichtigkeit des Gases,
5) der Druck des Gases,
6) die Temperatur des Gases.

Aus dem Umstande, dass die leicht verdichtbaren Gase so starke Adsorption zeigen, kann man schliessen, dass auf die Grösse der Adsorption namentlich die Natur des Gases, also die Dicke der Schicht, von Einfluss sein muss, viel weniger die Beschaffenheit der Wand und die Dichte der Schicht.

Nehmen wir daher die Gase bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke, so wird die Grösse der Adsorption an verschiedenen Körpern nur von 1) und 2) abhängen; da diese wenig einwirken, so wird, wenn wir die Gase nach der Grösse der Adsorption ordnen, die Reihenfolge für verschiedene Körper im allgemeinen dieselbe sein, und sie wird übereinstimmen mit der Reihe, welche man erhält, wenn man die Gase nach ihrer Verdichtbarkeit ordnet. Von dieser Regel können indessen wegen verschiedener Grösse der chemischen Affinität auch Abweichungen vorkommen.

Diese Schlüsse sind durch die Saussure'schen Versuche

Digitized by Google

vollkommen bestätigt. Für alle Körper erhielt er Reihen, welche mit den leicht condensirbaren Gasen, NH_3, SO_2, CO_2 beginnen und mit H endigen; aber es kommen mehrere Verschiebungen der benachbarten Gase in den Reihen vor.

Was den Einfluss von Druck und Temperatur betrifft, so ist von vorn herein klar, dass erhöhter Druck, welcher die Theilchen näher an aneinander bringt, die Adsorption vergrössern muss, erhöhte Temperatur dagegen, welche die lebendige Kraft der Molecüle vermehrt, die Adsorption verkleinern muss, wie es ja auch die Versuche bestätigen.

Man wird wohl annehmen können, dass der zunehmende Druck in der Weise einwirkt, dass die verdichtete Schicht sowohl dichter, als auch dicker wird. Es scheint mir dies die einzige Annahme zu sein, welche meine Resultate erklärt, dass die Druckcurve vom Steigen allmählich zum Fallen übergeht, wenn die Zwischenräume zwischen den Glastheilchen immer kleiner werden. Am steilsten ist Curve II, welche mit den am losesten gepackten Glasfäden erhalten ist — der freie Raum betrug 292 ccm; fast horizontal verläuft Curve III, da die Fäden stark zusammengepresst waren — der freie Raum betrug nur 237 ccm; Curve IV endlich fällt abwärts, da die Zwischenräume zwischen den Glasstäubchen noch viel kleiner waren.

Man muss zur Erklärung dieser Erscheinung annehmen, dass die Gasschichten von anomaler Dichte eine Dicke erreichen, welche von der Grössenordnung der Zwischenräume zwischen den Glasfäden ist. In diesem Falle wird schon bei niedrigem Drucke die verdichtete Schicht die Poren erfüllen können, die adsorbirte Masse wird bei zunehmendem Drucke nicht mehr durch Verdickung der Schicht, sondern nur dadurch, dass sie dichter wird, zunehmen können, es wird daher die adsorbirte Masse um so langsamer zunehmen müssen mit steigendem Drucke, je kleiner die Zwischenräume, je enger die Poren sind.

Damit stimmt auch überein, dass die dichteste Kohle, Buchsbaumkohle, am wenigsten adsorbirt, mehr Pfaffenkappelkohle, am meisten die lose Erlenkohle, wie die Vergleichung der Resultate von Joulin, Chappuis und mir zeigt.

Digitized by Google

Schon Saussure hat den Einfluss der Structur untersucht, indem er Kohle in Stücken und gepulvert verwandte und Luft adsorbiren liess. Sein Versuch ergab, dass bei Atmosphärendruck das Pulver weniger adsorbirt, als die Stücke. Hr. Chappuis hielt das Resultat nicht für richtig und wiederholte den Versuch, aber bei einem Drucke von 250 mm; er findet, das umgekehrt das Pulver etwa 1% mehr adsorbirt, als die Stücke.

Dieses Widerspruches wegen habe ich den Versuch wiederholt. Ich erwartete zu finden, dass bei niedrigen Drucken das Pulver, bei höheren die Stücke mehr adsorbiren, wodurch die Resultate von Saussure und Chappuis in Einklang gebracht gewesen wären.

Ich habe wie Chappuis Kohle aus Pfaffenkappelholz benutzt, etwa 18 g; der neben der Kohle freie Raum im Adsorptionsgefäss wurde durch Wasser bestimmt. Es fand sich für 1 g Kohle

Pulver:	Druck:	282,1 mm	513,0	685,8	854,9
	Adsorb. Vol.:	7,68 ccm	7,48	7,0	5,92
Stücke:	Druck:	290,7 mm	540,3	800,8	
	Adsorb. Vol.:	10,45 ccm	7,13	6,34	

Die entsprechenden Curven sind auf Taf. II, Fig. 5 gegeben. Es zeigt sich gerade das Umgekehrte von dem, was ich erwartet: das Pulver adsorbirt anfangs weniger, nachher, wie es scheint, etwas mehr als die Stücke. Das Pulver verhält sich also zu den Stücken, wie die Glasfäden zu dem Glaspulver, d. h. durch das Pulvern sind die Zwischenräume vergrössert worden. Diese Versuche sind also im Widerspruch sowohl mit denen von Chappuis, wie von Saussure.

Es wird eben alles davon abhängen, wie die Kohle hergestellt ist, wie fein das Pulver ist, ob es locker liegt oder etwas zusammengedrückt ist u. s. w., je nach diesen Umständen wird man verschiedene Verhältnisse und Grössen der Adsorption erhalten können.

Alle meine Versuche sind bei 0° gemacht. Es ist klar, dass wenn man verschiedene Temperaturen benutzt, die Erscheinungen sich noch erheblich compliciren werden; da die Gasschichten bei steigender Temperatur dünner werden müs-

Digitized by Google

sen, so kann es sehr wohl kommen, dass für eine bestimmte Grösse der Zwischenräume bei tiefen Temperaturen die Curven sinken, bei hohen steigen.

Es ist nunmehr auch klar, dass derartige Gesetze, wie sie Angus Smith und Fr. Weber aufgestellt haben, unmöglich sind, da die relativen Zahlen für verschiedene Gase sich mit dem Drucke und der Temperatur in verschiedener Weise ändern, und diese Verschiedenheiten an jeder herstellbaren grossen Oberfläche andere sind. An meiner dritten Oberfläche von 12,3 qm ist z. B. das Verhältniss für SO_2 und NH_3 bei 500 mm wie 1:2, bei 800 mm wie 1:1, bei 900 mm wie 2:1. — Da übrigens Weber seine so wichtigen Versuche nie publicirt hat, so ist vielleicht die Annahme berechtigt, dass er sie selbst später für falsch gehalten hat, in welchem Falle nur eine Berichtigung erwünscht gewesen wäre.

Chappuis' Versuche zeigen natürlich auch entfernt nicht eine Bestätigung des Weber'schen Gesetzes. In Bezug auf die Grössenordnung stimmen Chappuis' Zahlen mit den meinigen sehr gut. Während er fand, dass sich zwischen 0 und 180° von 1 qm Oberfläche 0,59 ccm SO_2 und 0,83 ccm NH_3 ablösen bei Barometerdruck, geben meine Beobachtungen für SO_2:0,37 ccm, für NH_3:0,44 oder 0,67 ccm. Die grösseren Zahlen von Chappuis entsprechen ganz dem Umstande, dass er dickere Glasfäden, also grössere Zwischenräume gehabt hat.

Interessant ist noch die Frage, welche Dichtigkeit das Gas im adsorbirten Zustande erreichen kann. Die grösste adsorbirte Menge hat Joulin beobachtet: 4 g Kohle adsorbirten bei 0° und 2227 mm 1231 ccm NH_3 von 0° und 760 mm. Da nun 4 g Kohle etwa 5 ccm Poren besitzen, so sind in diese 5 ccm 1231 ccm Gas hineingepresst, das Gas besitzt also bei einem äusseren Drucke von 3 Atmosphären eine Dichtigkeit, wie sie bei 246 Atmosphären vorhanden ist. Da die Dichtigkeit an der Wand die mittlere Dichtigkeit wohl bedeutend übertreffen muss, so können wir dieselbe zweifellos grösser annehmen, als sie 500 Atmosphären entsprechen würde.

Ausserordentlich viel kleiner ergibt sich dagegen die

Digitized by Google

Dichtigkeit am Glaspulver. Der zwischen dem Pulver freie Raum betrug 165 ccm; bei 1408 mm waren adsorbirt 5,78 ccm NH_3, die mittlere Dichtigkeit entsprach daher nur einem Drucke von 1457 mm.

Die Versuche an Glasfäden gestatten einen Schluss auf die ungefähre Dicke der Schicht, da wir gesehen haben, dass dieselbe von derselben Ordnung sein muss, wie die halbe Entfernung zwischen benachbarten Fäden. Nehmen wir an, dass die Fäden so nahe wie möglich liegen, d. h. dass sich je drei Fäden berühren, so wäre die Dicke der Schicht mindestens gleich dem Radius des in den dreieckigen freien Zwischenraum einzuschreibenden Kreises, also gleich $r[(2/\sqrt{3})-1]$, wo r den Radius der Glasfäden bedeutet, also bei mir gleich 0,002 mm bis 0,003 mm. Von molecularen Dimensionen ist also bei der Dicke der Schicht, wenigstens für die leicht condensirbaren Gase nicht die Rede, und es sind daher die adsorbirten Gasmengen in Wahrheit grösser, als sie hier angegeben sind, da bei ihrer Berechnung die Dicke der Schicht als unendlich klein angenommen worden ist.

Beachtenswerth ist noch ein Punkt, welchen die Curven für SO_2 zeigen. Der zur Condensation nöthige Druck ist für SO_2 bei 0° gleich 1165 mm; damit stimmt die Curve für Glaspulver nahezu überein, da sie ihn etwa gleich 1200 mm ergibt. Ganz anders ist das mit der Curve für Glasfäden; nach derselben würde der Condensationsdruck zwischen 900 mm und 1000 mm liegen. Es ist dies eine merkwürdige Erscheinung, welche der weiteren Untersuchung wohl werth ist.

Meine Untersuchungen haben das beabsichtigte Ziel nicht erreicht; sie haben im Gegentheil gezeigt, dass dasselbe sich wohl überhaupt nicht wird erreichen lassen, da ich nicht einsehe, wie man die nöthigen grossen Oberflächen herstellen könnte, ohne die Theile derselben sehr nahe aneinander zu bringen, wodurch man immer zu kleine Resultate erhalten wird. Es scheint mir aber, dass die Versuche geeignet sind, neue Aufschlüsse über das Wesen und Verhalten der Gase zu geben, und dass weitere Versuche dieser Art vielleicht neue Anknüpfungspunkte für die kinetische Gastheorie bieten können.

Berlin, Juni 1881.

Digitized by Google

V. *Die dynamoelectrische Maschine; von W. Siemens.*

(Aus den Berl. Ber. vom 18. Nov. 1880; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Mit dem Namen „dynamoelectrische Maschine" bezeichnete ich in einer Mittheilung, welche der Academie von meinem verehrten Lehrer und Freunde Martin Magnus am 17. Januar 1867 gemacht wurde, ein Maschinensystem, bei welchem die bis dahin bei Inductionsmaschinen zur Erzeugung electrischer Ströme verwendeten Stahl- oder dauernd magnetisirten Electromagnete durch solche Electromagnete ersetzt waren, deren Drahtwindungen einen Theil des Stromlaufes der inducirten Drahtspiralen bildeten. Ich wies in dieser Mittheilung nach, dass bei jeder electromagnetischen Kraftmaschine, wenn sie durch äussere Kräfte in entgegengesetztem Sinne gedreht wird, als der, in welchem sie sich durch eine in ihren Stromkreis eingeschaltete galvanische Kette bewegt, eine fortlaufende Verstärkung des in ihren Windungen circulirenden Stromes eintreten muss. Ich zeigte ferner, dass bei zweckentsprechender Construction der Maschine der im Eisen zurückbleibende Magnetismus ausreicht, um bei hinlänglich schneller Drehung diesen Steigerungsprocess einzuleiten, sodass eine einmal thätig gewesene Maschine für immer die Eigenschaft gewonnen hat, electrische Ströme zu erzeugen, deren Stärke eine Function der Drehungsgeschwindigkeit ist. Endlich wies ich schon in dieser Mittheilung darauf hin, dass durch diese Combination das bisher bestandene Hinderniss der Erzeugung sehr starker Ströme durch Aufwendung von Arbeitskraft hinweggeräumt sei, und sprach die Erwartung aus, dass viele Gebiete der Technik durch die ihr von nun an zu Gebote stehenden, leicht und billig zu erzeugenden, starken Ströme einen wichtigen Antrieb zu weiterer Entwickelung finden würden.

Es bedurfte eines Zeitraumes von vierzehn Jahren, bis die letztere Erwartung ersichtlich in Erfüllung ging. Gegenwärtig benutzt die Hüttenindustrie bereits dynamoelectrische Maschinen, welche täglich Tonnen Kupfer galvanisch in

Digitized by Google

chemisch reinem Zustande niederschlagen und es dabei von den Edelmetallen, die es enthielt, trennen. Durch dynamoelectrische Maschinen erzeugte Ströme speisen bereits hunderttausende von electrischen Lichtern, und diese beginnen schon in vielen Fällen die älteren Beleuchtungsarten zu verdrängen. Eine kaum übersehbare Tragweite scheint aber in neuerer Zeit die Uebertragung und Vertheilung von Arbeitskraft durch dynamoelectrische Maschinen und namentlich die Fortbewegung von Personen und Lasten durch den electrischen Strom zu gewinnen.

Obgleich ich an dieser Entwickelung der dynamoelectrischen Maschine und ihrer Anwendung stets thätigen Antheil genommen habe, fand ich doch keine Veranlassung, der Academie über diese Arbeiten zu berichten, da es weniger wissenschaftliche als technische Aufgaben waren, die gelöst werden mussten, um die Maschine selbst und die Hülfsorgane derselben für ihre technische Verwendung zweckentsprechend auszubilden.

Bei der ursprünglich von mir construirten dynamoelectrischen Maschine bestand der bewegliche Theil aus meinem rotirenden Cylindermagnete, dessen Construction im Jahre 1857 von mir publicirt wurde.[1]) Die Wechselströme, welche in den Leitungsdrähten dieses Cylindermagnetes bei seiner Rotation zwischen den ausgehöhlten Polen eines starken Electromagnetes auftreten, wurden durch einen Commutator mit Schleiffedern gleich gerichtet und durchliefen dann die Windungen des fest stehenden Electromagnetes. Es stellte sich bei dieser Maschine der unerwartete Umstand ein, dass die Erwärmung des rotirenden Ankers eine viel grössere war, als die Rechnung ergab, wenn man nur den Leitungswiderstand des Umwindungsdrahtes und die Stromstärke in Betracht zog. Als Ursache dieser grösseren Wärmeentwickelung ergab sich bald, dass das Eisen des Ankers selbst sich bedeutend erwärmte. Zum Theil war diese Erwärmung den Strömen zuzuschreiben, welche der Magnetismus des festen Magnetes im Eisen des rotirenden Ankers erzeugen musste

1) Siemens, Pogg. Ann. **101.** p. 271. 1857.

Digitized by Google

(den sogen. Foucault'schen Strömen); doch sie blieb auch zum grössten Theile noch bestehen, als der Anker aus dünnen Eisenblechen mit isolirenden Zwischenlagen, die dem Foucault'schen Strömen den Weg versperrten, hergestellt war. Es musste daher eine andere Ursache der Wärmeentwickelung im Eisen wirksam sein. Eine nähere Untersuchung der Erscheinung ergab in der That, dass das Eisen bei sehr schnellem und plötzlichen Wechsel seiner magnetischen Polarität sich erhitzt, wenn die Magnetisirung sich dem Maximum der magnetischen Capacität des Eisens nähert. Dieser Uebelstand der Erhitzung des rotirenden Ankers machte es nothwendig, denselben bei längerem Gebrauche der Maschine durch einen Wasserstrom zu kühlen, um die Verbrennung der Umspinnung der Drähte und anderer durch Erhitzung zerstörbarer Theile derselben zu verhindern. Die Unbequemlichkeit dieser Kühlung und der durch die Umwandelung von Arbeit in Wärme bedingte beträchtliche Arbeitsverlust bildeten jedoch ein grosses Hinderniss der Anwendung der dynamoelectrischen Maschine. Die Beseitigung desselben wurde angebahnt durch den magnetelectrischen Stromgeber, welchen Pacinotti im Nuovo Cimento 1863 publicirte. Derselbe bestand aus einem Eisenringe, welcher seiner ganzen Länge nach mit einer Drahtspirale umwunden war, und der zwischen den ausgehöhlten Polen eines permanenten Magnetes rotirte. Durch magnetische Vertheilung bildeten sich in diesem Eisenringe Magnetpole, welche den entgegengesetzten Polen des festen Magnetes gegenüberstanden und ihre Lage auch dann beibehielten, wenn der Eisenring rotirte. Da hierbei die äusseren Theile der Drahtwindungen des Ringes continuirlich die beiden feststehenden magnetischen Felder zwischen den Magnetpolen und dem Eisenringe durchliefen, so mussten in dem in sich geschlossenen Umwindungsdrahte entgegengesetzt gerichtete electromotorische Kräfte auftreten, die keinen Strom erzeugen konnten, weil sie gleich gross waren. Verband man aber die einzelnen Drahtwindungen oder gleichmässig auf der Ringoberfläche vertheilte Gruppen dieser Windungen leitend mit Metallstücken, die concentrisch um die Rotations-

Digitized by Google

axe des Ringes gruppirt waren, und liess man diese unter zwei feststehenden Schleiffedern fortgehen, welche sich in gleichem Abstande von beiden Magnetpolen gegenüberstanden, so vereinigten sich die beiden entgegengesetzten Ströme der Drahtwindungen, welche nun eine Ableitung fanden, zu einem einzigen continuirlichen Strome durch den die Schleiffedern verbindenden Stromleiter. Ich hatte zwar schon viel früher eine ähnliche Combination benutzt, um continuirliche Ströme mit Hülfe einer in sich geschlossenen Inductionsspirale zu erzeugen[1]); der Pacinotti'sche Ring hat aber vor dieser den Vorzug grösserer Einfachheit, und dass der allmählig vor sich gehende Polwechsel im Eisen weniger Wärme entwickelt. Dem Anschein nach hat Pacinotti seine Ringmaschine nur zur Herstellung kleiner magnet-electrischer Stromerzeuger und kleiner electromagnetischer Maschinen verwendet. Gramme in Paris hatte zuerst, im Jahre 1868, den glücklichen Gedanken, dynamoelectrische Maschinen

1) Eine derartige Maschine zur Hervorbringung continuirlicher hochgespannter Ströme für telegraphische Zwecke war von Siemens und Halske in der Londoner Industrieausstellung von 1855 ausgestellt und befindet sich gegenwärtig im hiesigen Postmuseum. Sie besteht aus einem flachen Conus oder Teller, welcher auf einer ebenen Fläche sich abrollt. War der Rand der Mantelfläche des Conus mit kleinen Electromagneten besetzt, deren Windungen einen in sich geschlossenen Leitungskreis bildeten, während die ebene Fläche mit Stahlmagneten armirt war, so näherte sich bei dem Fortrollen des Tellers die Hälfte der Electromagnetpole den Polen der Stahlmagnete, während sich die andere Hälfte von denselben entfernte. Der gemeinsame Umwindungsdraht communicirte zwischen je zwei der Hufeisenelectromagnete, die sich in radialer Lage befanden, mit Contactstücken, die im Kreise um die Welle angebracht waren, welche den Teller drehte, d. i. rollen liess. Zwei mit der Welle verbundene isolirte Schleiffedern waren so eingestellt, dass sie stets die Contactstellen berührten, welche zu dem den Stahlmagneten nächsten und zu dem ihnen fernsten Electromagnet führten. Da bei der Annäherung und Entfernung der Electromagnete von den permanenten Magneten Ströme entgegengesetzter Richtung in den Windungen der ersteren inducirt werden, so vereinigen sich dieselben in den Schleiffedern zu einem continuirlichen, bei gleichmässiger Drehung constanten Strome. Sollte die Maschine als electromagnetische Kraftmaschine benutzt werden, so wurde ein eiserner Conus verwendet und die Electromagnete in die ebene Fläche gesetzt.

Digitized by Google

mit Hülfe des Pacinotti'schen Ringes auszuführen und dadurch die lästige Erhitzung des Eisens der rotirenden Cylindermagnete zu beseitigen.

Der Gramme'schen dynamoelectrischen Maschine haftet aber noch der Mangel an, dass nur die die magnetischen Felder durchlaufenden äusseren Theile der Drahtwindungen der inducirenden Wirkung unterliegen, während die innere Hälfte derselben ohne wesentliche Wirkung bleibt und den Widerstand der Strombahn nur nutzlos erhöht. v. Hefner-Alteneck beseitigte denselben bei der nach ihm benannten dynamoelectrischen Maschine zum grossen Theile dadurch, dass er den rotirenden Ring oder auch einen massiven Eisencylinder nur an der Aussenseite mit Windungen versah, welche gruppenweise, wie bei der Gramme'schen Maschine, mit Contactstücken und Schleiffedern oder Drahtbürsten communicirten. Die Gramme'sche und die v. Hefner'sche Maschine sind vielfach in wissenschaftlichen und technischen Schriften dargestellt und erörtert worden, ich werde daher hier auf eine specielle Beschreibung derselben nicht eingehen. Sie bilden gegenwärtig die typischen Grundformen für Maschinen zur Erzeugung starker electrischer Ströme für technische Zwecke und werden diesen entsprechend in den verschiedensten Formen und Grössen ausgeführt. So besitzen z. B. die Maschinen v. Hefner'schner Construction, welche zur Kupferraffinirung in der Kupferhütte zu Oker benutzt werden, und von denen eine jede täglich in zwölf hinter einander geschalteten Zellen ca. 300kg Rohkupfer auflöst und galvanisch in Plattenform wieder niederschlägt, Umwindungsdrähte von 13qcm Querschnitt, während Maschinen zur Erzeugung vieler electrischer Lichter und zur Kraftübertragung Umwindungsdrähte vom Gewichte mehrerer Centner haben.

Diese in Vergleich mit früheren electrischen Apparaten colossalen Leistungen und Dimensionen werden jedoch noch bedeutend überschritten werden, wenn die neuerdings angebahnte Anwendung der dynamoelectrischen Maschine zur Kraftübertragung allgemeiner geworden ist.

Wenn man zwei dynamoelectrische Maschinen in den-

Digitized by Google

selben Kreislauf bringt und die eine mit constanter Geschwindigkeit dreht, so muss die andere sich als electromagnetische Maschine in umgekehrter Richtung drehen, wie schon aus der Betrachtung folgt, dass eine dynamoelectrische Maschine eine in umgekehrter Richtung gedrehte electromagnetische Maschine ist. Der Gegenstrom, den diese durch den Strom rotirende Maschine erzeugt, schwächt nun den durch die primäre dynamoelectrische Maschine erzeugten Strom und vermindert dadurch zugleich auch die Arbeit, welche zur Drehung der letzteren erforderlich ist. Hätte die secundäre Maschine weder innere noch äussere Arbeit zu verrichten, so würde sich ihre Geschwindigkeit so weit steigern, bis ihre electromotorische Gegenkraft der der primären Maschine das Gleichgewicht hielte. Es würde dann kein Strom mehr durch die Leitung gehen, aber auch weder Arbeit consumirt noch geleistet. Vollständig kann dieser Gleichgewichtszustand natürlich niemals erreicht werden, weil die secundäre Maschine innere Widerstände zu überwinden hat, und weil die primäre Maschine eine von ihrer Construction abhängende Geschwindigkeit erreichen muss, bevor der dynamoelectrische Verstärkungsprocess des Stromes seinen Anfang nimmt. Wird der secundären Maschine nun eine Arbeitsleistung aufgebürdet, so vermindert sich dadurch ihre Geschwindigkeit. Mit dieser vermindert sich die von der Rotationsgeschwindigkeit abhängige Gegenkraft, und es durchläuft nun beide Maschinen ein der Differenz ihrer electrischen Kräfte entsprechender Strom, dessen Erzeugung Kraft verbraucht, und der seinerseits in der secundären Maschine die ihr auferlegte Arbeit leistet. Ich habe bereits an anderen Orten[1]) darauf hingewiesen, dass der bei dieser Kraftübertragung erzielte Nutzeffect keine constante Grösse ist, sondern von dem Verhältnisse der Geschwindigkeit beider Maschinen abhängt, und dass er mit der Rotationsgeschwindigkeit derselben wächst. Durch die nachfolgend beschriebene Untersuchung hat sich dies innerhalb gewisser Grenzen bestätigt. Praktisch ist bisher ein Nutzeffect bis zu 60 Procent

1) Siemens, Zeitschr. d. electrotechn. Vereins. Febr.-Heft 1879. p. 51.

Digitized by Google

der aufgewendeten Arbeit erzielt worden, und es sind mit den grössten zur Verwendung gekommenen Maschinen — die allerdings nicht speciell für Kraftübertragung, sondern für Beleuchtungszwecke construirt waren — bis zu 10 mit dem Prony'schen Zaume gemessene Pferdekräfte übertragen worden, mit einem Nutzeffecte von durchschnittlich 50 Procent. Es wird hiernach bei der electrischen Kraftübertragung bisher nur etwa die Hälfte der aufgewendeten Arbeit als Nutzarbeit wieder gewonnen, während die Hälfte zur Ueberwindung der Maschinen- und Leitungswiderstände verbraucht und in Wärme umgewandelt wird. Die Grösse dieses Kraftverlustes ist offenbar von der Construction der Maschine abhängig. Wäre keine Aussicht vorhanden, durch Verbesserung dieser Constructionen eine wesentliche Verminderung desselben herbeizuführen, so würde die technische Verwendung der electrischen Kraftübertragung eine einigermassen beschränkte bleiben. Es ist daher von Wichtigkeit, die in der Maschinenconstruction liegenden Ursachen des Kraftverlustes festzustellen und dann in Betracht zu ziehen, ob und auf welchem Wege eine gänzliche oder theilweise Beseitigung dieser Verlustquellen anzubahnen ist. Es können hierbei die rein mechanischen Kraftverluste durch Reibungen, Luftwiderstand, Stösse etc. in den Maschinen ausser Betracht gelassen werden. Sie bilden nur einen kleinen Theil des Verlustes, und ihre möglichste Verminderung ist durch Anwendung bekannter Constructionsgrundsätze herbeizuführen.

Die wesentliche und niemals ganz zu beseitigende physikalische Ursache des Kraftverlustes ist die Erwärmung der Leiter durch den electrischen Strom. Da bei den Maschinen, bei welchen kein plötzlicher Wechsel des Magnetismus stattfindet, auch keine merkliche unmittelbare Erwärmung des Eisens der Electromagnete eintritt, so braucht bei diesen überhaupt nur diese Erwärmung der Leiter durch die sie durchlaufenden Ströme in Betracht gezogen zu werden. Diese Leiter sind hier nicht nur die Leitungsdrähte der Maschinen und die leitende Verbindung derselben, sondern auch die bewegten Metallmassen der Maschinen, in welchen Ströme inducirt werden, die sie erwärmen (die sogenannten Foucault'-

Digitized by Google

schen Ströme). Als wesentlicher Grundsatz für die Construction der dynamoelectrischen Maschinen ergibt sich hiernach, dass

1. alle ausserwesentlichen Widerstände der Maschine, d. i. hier alle diejenigen Leitungsdrähte, welche nicht electromotorisch wirken, möglichst beseitigt oder doch vermindert werden;

2. die Leitungsfähigkeit aller Leiter, auch der electromotorisch wirksamen, möglichst gross gemacht wird;

3. durch die Anordnung der Metallmassen, in welchen durch bewegte Stromleiter oder Magnete Foucault'sche Ströme erzeugt werden können, diesen die Strombahn möglichst abgeschnitten wird;

4. der in den Electromagneten erzeugte Magnetismus möglichst vollständig und direct zur Wirkung kommt;

5. die Abtheilungen der Windungen des inducirten Drahtes, welche von Strömen wechselnder Richtung durchströmt werden, möglichst klein, die Zahl der Abtheilungen mithin möglichst gross gemacht wird, damit der beim Stromwechsel eintretende Extrastrom möglichst klein wird.

Betrachten wir die beiden diesen Betrachtungen zu Grunde liegenden Maschinensysteme, das Gramme'sche und das v. Hefner'sche, vom Standpunkte dieser Constructionsbedingungen aus, so finden wir, dass dieselben bei beiden nur in unvollkommener Weise erfüllt werden.

Bei beiden Maschinen wirkt der Magnetismus nicht direct inducirend auf die bewegten Drähte des Ankers, sondern es geschieht dies im wesentlichen erst indirect durch den im Gramme'schen Ringe oder dem v. Hefner'schen äusserlich umwickelten Eisencylinder durch die ausgehöhlten Magnetpole der festen Magnete erregten Magnetismus. Dass die directe inducirende Wirkung der ausgehöhlten Magnetpole auf die rotirenden Drähte nur gering ist, ergibt das Experiment, wenn man bei der v. Hefner'schen Maschine den Eisencylinder durch einen Cylinder aus nicht magnetischem Material ersetzt. Es folgt dies aber auch schon aus der Betrachtung, dass auf einen bewegten Draht nur diejenigen Theile des ausgehöhlten Magnetpoles in gleichem Sinne wie der

Digitized by Google

Magnetismus des inneren Cylinders inducirend einwirken, welche ausserhalb der der Drehungsaxe parallelen, durch den rotirenden Draht gelegten Ebene liegen, die senkrecht auf dem Drehungsradius des Drahtes steht, während die innerhalb dieser Ebene liegenden Theile der ausgehöhlten Pole eine entgegengesetzte Wirkung ansüben. Es muss daher bei beiden Maschinen zur Herbeiführung einer bestimmten Inductionswirkung ein weit stärkerer Electromagnet zur Wirkung kommen, wie unter günstigeren Bedingungen erforderlich wäre. Um diesen stärkeren Magnetismus zu erzeugen, muss ein grösserer Theil des zur Maschine verwendeten Leitungsdrahtes auf Kosten der Länge des inducirten Drahtes zur Magnetisirung des festen Magnetes verwendet werden.

Zur Beseitigung der Foucault'schen Ströme im rotirenden Eisenringe wird letzterer sowohl bei der Gramme'schen wie bei der v. Hefner'schen Maschine aus übersponnenen oder lackirten Eisendrähten gewickelt. Der Kreislauf dieser Ströme wird hierdurch auf den Umfang der Eisendrähte eingeschränkt, mithin auch der Wärmeverlust durch dieselben sehr klein gemacht. Dagegen bieten die ausgehöhlten Magnetpole diesen Strömen noch grössere geschlossene Strombahnen dar, welche Wärmeverluste bedingen.

Bei dem Pacinotti'schen Ringe der Gramme'schen Maschine liegt, wie schon hervorgehoben, ein grosser Kraftverlust, durch nutzlose Verlängerung des Umwindungsdrahtes, in dem Umstande, dass nur die äusseren Theile des Umwindungsdrahtes electromotorisch wirken, während die im Innern des Ringes liegenden Theile desselben nur als Leiter auftreten und nutzlos erwärmt werden müssen. Bei dem nur äusserlich umwickelten v. Hefner'schen Eisencylinder ist dies Verhältniss wesentlich günstiger, doch bilden auch bei diesem die die Stirnflächen der Cylinder bedeckenden Drahtstücke todte Widerstände. Ist die Länge des Cylinders, wie gewöhnlich der Fall, ein Vielfaches des Durchmessers, so ist der durch die nicht inducirend wirksamen Drähte erzeugte Verlust an Leitungsfähigkeit allerdings weit geringer, wie bei der Gramme'schen Maschine. Dagegen hat diese aber den Vorzug einer einfacheren Drahtführung, welche die Möglich-

Digitized by Google

keit gewährt, eine grössere Zahl kleinerer Windungsabtheilungen einzuführen, wodurch der Kraftverlust durch den beim Wechsel der Stromrichtung eintretenden Extrastrom und die zum Theil von diesem abhängige lästige Funkenbildung vermindert wird.

Von noch grösserer Bedeutung, wie diese Verlustquellen, welche alle auf unnütze Vergrösserung der zur Erzielung eines bestimmten Effectes erforderlichen Maschine und ihres Leitungswiderstandes hinführen, ist aber, wie aus der Zusammenstellung unserer Versuche durch Dr. Frölich hervorgeht, der rückwirkende Einfluss der die Drähte der Maschine durchlaufenden inducirten Ströme selbst. Dieser Einfluss ist bei beiden hier betrachteten Maschinensystemen ein doppelter, nämlich einmal die Verschiebung der Lage der magnetischen Pole des Pacinotti'schen Ringes, resp. des v. Hefner'schen Cylinders, und zweitens die Herabdrückung des magnetischen Maximums, sowohl der festen Magnetpole, wie des Ringes, durch Magnetisirung des Eisens im Sinne der inducirten Ströme, mithin senkrecht auf die Richtung des wirksamen Magnetismus. Die inducirten Ströme suchen den Ring, resp. den Cylinder, derart zu magnetisiren, dass die Polebene senkrecht auf der Polebene der festen Magnete steht, es muss die wirkliche Polebene daher die Resultante der beiden senkrecht auf einander stehenden, magnetisirenden Einflüsse sein. Es ergibt sich dies auch daraus, dass man die Schleiffedern beim Gange der Maschine um einen von der Stärke des inducirenden Stromes abhängigen Betrag nachstellen muss, um das Maximum der Wirkung zu erhalten. Durch diese Magnetisirung in einer zur Richtung des inducirenden Magnetismus senkrechten Richtung wird nun ein Theil der hypothetischen magnetischen Eisenmolecüle in Anspruch genommen; es muss daher die Magnetisirung des Ringes durch den festen Magnet entsprechend kleiner werden. Aus dem Umstande, dass man die Contactfedern oder Bürsten bei schnellerer Rotation des Cylinders mehr wie bei langsamerem Gange nachstellen muss, auch wenn durch äussere eingeschaltete Widerstände die Stromstärke constant erhalten wird, ergibt sich ferner, dass ent-

Digitized by Google

weder ein Mitführen des im Ringe oder Cylinder durch die feststehenden Magnetpole erzeugten Magnetismus durch das rotirende Eisen stattfindet, oder dass Zeit zur Ausführung der Magnetisirung erforderlich ist, die Ringmagnetisirung mithin um so kleiner wird, je grösser die Rotationsgeschwindigkeit des Ringes ist.

Diesen Ursachen ist auch die auffallende Erscheinung zuzuschreiben, dass die Stromstärke der in sich geschlossenen Dynamomaschine nach Beendigung des Steigerungsprocesses der Drehungsgeschwindigkeit nahe proportional ist, während das dynamoelectrische Princip an sich (d. h. ohne Berücksichtigung der Erwärmung der Drähte, der secundären Wirkung der inducirten Ströme u. s. w.) bei jeder Drehungsgeschwindigkeit ein Ansteigen des Stromes bis zu derselben unendlichen Höhe bedingt, wenn der Magnetismus der Stromstärke proportional ist.

Ob und in wie weit eine Vervollkommnung der Construction der dynamoelectrischen Maschinen die geschilderten Mängel derselben zu beseitigen im Stande ist, lässt sich theoretisch nicht feststellen. Auf die Pläne, durch welche eine solche Vervollkommnung angestrebt wird, hier einzugehen, würde zwecklos sein. Um jedoch das Bild der gegenwärtigen Sachlage zu vervollständigen, will ich noch einige meiner Versuchsconstructionen beschreiben, welche den Ausgangspunkt zu diesen Bestrebungen bilden. Dieselben hatten den directen Zweck, Maschinen für chemische Zwecke herzustellen, bei welchen geringe electromotorische Kraft ausreichend, aber sehr geringerer innerer Widerstand erforderlich ist.

Die eine dieser Versuchsconstructionen, die sogenannte Topfmaschine, hat als Grundlage meinen schon früher beschriebenen Cylindermagnet oder Doppel-T-Anker (Siemens armature). Wenn man einen solchen transversal umwickelten Magnet, dessen Polflächen Theile eines Cylindermantels sind, mit parallelen Leitern umgibt, die an einem Ende sämmtlich mit einander leitend verbunden sind, und dieselben um den Cylindermagnet rotiren lässt, so werden in denjenigen Drähten, welche sich gerade über der einen Polfläche be-

Digitized by Google

finden, positive, in den über der anderen befindlichen negative Ströme inducirt, welche sich durch passend angebrachte Schleifcontacte, welche alle in gleichem Sinne inducirten Drähte oder Kupferstäbe leitend mit einander verbinden, zu Strömen grosser Stärke vereinigen, da der Widerstand der Maschine ein ausserordentlich geringer ist.

Die Potentialdifferenz der beiden Schleifcontacte konnte der Kürze der inducirten Leiter wegen selbstverständlich nur eine geringe sein. Sie erreichte bei der grössten zulässigen Rotationsgeschwindigkeit noch nicht ein Daniell, was aber ausreichend für galvanoplastische Zwecke ist.

Durch Anbringung eines Mantels aus isolirten Eisendrähten lässt sich die Stärke der magnetischen Felder und damit die electromotorische Kraft des Stromes noch beträchtlich verstärken. Bei dieser Construction der dynamoelectrischen Maschine wirkt der Magnetismus direct inducirend; es fällt daher bei ihr eine Reihe der oben erörterten Constructionsfehler fort. Sie bildet daher den Ausgangspunkt für verbesserte Constructionen von dynamoelectrischen Maschinen, über welche ich mir weitere Mittheilungen vorbehalte.

Eine zweite Construction ruht auf einer ganz abweichenden Grundlage, nämlich auf der sogenannten unipolaren Induction. Bekanntlich entsteht in einem Hohlcylinder, welchen man um das Nord- oder Südende eines Magnetstabes rotiren lässt, ein Stromimpuls, der sich durch einen Strom in der leitenden Verbindung von Schleiffedern an den beiden Enden des rotirenden Cylinders kundgiebt. Es wurde nun ein Hufeisen mit langen cylindrischen Schenkeln so placirt, dass die Polenden nach oben gerichtet waren. Das untere Drittheil der Schenkel wurde mit Drahtwindungen von sehr grossem Querschnitt (etwa 20qcm) umgeben. Um die oberen zwei Drittel der Länge der Schenkel rotirten zwei Hohlcylinder aus Kupfer, deren untere Enden mit den oberen Anfängen der unter sich verbundenen Spiralen durch ein System von Schleiffedern communicirten, während die an dem oberen Ende derselben angebrachten Schleiffedern isolirt waren. Die rotirenden Cylinder waren mit einem eisernen

Digitized by Google

Mantel umgeben, welcher den Zweck hatte, den Magnetismus des Electromagnetes, resp. die Stärke der cylindrischen magnetischen Felder, in denen die Kupfercylinder arbeiteten, zu vergrössern. Es gelang bei den allerdings bedeutenden Dimensionen dieser Maschine, durch unipolare Induction einen Strom zu erzeugen, welcher in einem äusserst geringen Widerstande thätig war und eine electromotorische Kraft von ca. 1 Daniell besass. Trotz dieser verhältnissmässig bedeutenden Leistungen war der Nutzeffect dieser Maschine nicht befriedigend, da die Reibung der Schleiffedern zu gross war und die Leistung der Grösse der Maschine nicht entsprach.

Ich will hier noch bemerken, dass mein Freund G. Kirchhoff mir einen beachtenswerthen Vorschlag machte, um die electromotorische Kraft dieser Maschine durch Vergrösserung der Länge des inducirten Leiters zu vermehren.

Er schlug vor, die Wände der rotirenden Hohlcylinder durch Längsschnitte zu trennen und sie dann mit isolirenden Zwischenlagen wieder zu einem Hohlcylinder zusammenzufügen. Jedes Ende eines der so gebildeten isolirten Stäbe sollte mit einem isolirten Schleifringe leitend verbunden werden. Durch die im Kreise anzuordnenden Schleiffedern konnten dann die Enden der Stäbe beider Cylinder derartig verbunden werden, dass sie in demselben Sinne electromotorisch wirkten. Technische Schwierigkeiten haben die Durchführung dieses beachtenswerthen Vorschlages bisher verhindert, es ist aber nicht unwahrscheinlich, dass dieselben zu überwinden sind. Auffallend ist bei dieser Maschine, dass der Magnetismus des grossen Hufeisenmagnetes viel früher von der Proportionalität mit dem (primären) Strom abweicht, als zu erwarten war. In der nachfolgenden Tabelle enthält die erste Columne die Stärke des magnetisirenden Stromes in Stromeinheiten, die zweite die Spannungsdifferenz an den Schleiffedern in Daniells, die dritte die Umdrehungszahl der Kupfercylinder. Wäre der Magnetismus der Stärke des primären Stromes proportional, so müssten die Zahlen der vierten Columne denen der ersten proportional sein, was ersichtlich nicht der Fall ist. Ebenso wenig ist bei dem

Digitized by Google

durch einen Widerstand geschlossenen Leitungskreise die in der letzten Columne angegebene Stromstärke in demselben dem Producte aus Stromstärke des primären Kreises in die Tourenzahl, dividirt durch den eingeschalteten Widerstand, proportional.

	Unipolare Maschine				
Primärer Strom in Dan. S.-E.	S-Spannung an Polen in Dan.	v-Touren	$\frac{S}{v}100$	Aeusserer Widerst. in $\frac{\text{S.-E.}}{\text{Mill.}}$	Stromstärke in Dan. S.-E.
119	0,74	760	0,0974	∞	0
113	0,73	810	0,0901	„	„
102	0,70	810	0,0864	„	„
91	0,69	825	0,0836	„	„
83	0,68	830	0,0819	„	„
74	0,68	840	0,0810	„	„
65	0,67	840	0,0798	„	„
57	0,66	850	0,0776	„	„
43	0,63	810	0,0778	„	„
0	0,10	820	0,0012	„	„
42	0,040	700	—	18	2,3
65	0,036	660	—	18	2,1
90	0,047	680	—	18	2,7
105	0,052	680	—	18	3,0
124	0,052	720	—	18	3,6
95	0,128	670	—	160	0,8

Dass die Magnetschenkel, die aus Eisenröhren von 16 cm äusserem, 9 cm innerem Durchmesser und 116 cm Länge bestanden, schon bis zum Maximum magnetisirt gewesen waren, ist schon aus dem Grunde nicht anzunehmen, weil der schwache rückbleibende Magnetismus bereits etwa ein Achtel der stärksten Spannung gab, wie aus der 10. Versuchsreihe hervorgeht. Es ist aber möglich, dass der Magnetismus nicht gleichmässig auf der Peripherie der feststehenden Magnetschenkel vertheilt war, und dass daher die augenblicklich in schwächeren magnetischen Feldern befindlichen Theile der rotirenden Cylinder eine Nebenschliessung für die in stärkeren Feldern inducirte Ströme bildeten. Bei Durchführung des Kirchhoff'schen Vorschlages würde dies fortfallen.

Digitized by Google

VI. *Ueber die Dämpfung schwingender Magnete durch Eisenplatten; von F. Himstedt.*

Die Dämpfung schwingender Magnete durch Metallmassen, welche magnetischer Polarität nicht fähig sind, ist vielfach Gegenstand sowohl theoretischer als experimenteller Untersuchungen gewesen. Gauss hat meines Wissens zuerst[1]) die Bewegungsgleichung eines in einem Multiplicator schwingenden Magnets entwickelt unter der Voraussetzung, dass die dämpfenden Kräfte lediglich herrühren von den in dem Drahtkreise hervorgerufenen Inductionsströmen. Alle von ihm sowie von späteren Autoren aus dieser Gleichung gezogenen Folgerungen sind durch das Experiment bestätigt, und wir dürfen behaupten, dass die Einzelheiten magnetischer Schwingungen, welche gedämpft werden durch Metallmassen, die magnetischer Polarität nicht fähig sind, hinreichend bekannt sind, und dass sie alle durch die Erscheinungen der Induction ihre volle Erklärung finden.

Anders verhält es sich mit der Dämpfung, die durch solche Metalle ausgeübt wird, welche magnetische Polarität besitzen, speciell durch das Eisen. Man weiss, dass das Eisen stärker dämpft als irgend ein anderes Metall, und dass nur ein Theil dieser Dämpfung durch Inductionsströme erklärt werden kann, nirgends aber habe ich in der einschlägigen Literatur Einzelheiten über die durch Eisen gedämpfte Bewegung eines Magnets finden können, noch auch einen Versuch, durch Messungen die Erklärung zu prüfen, welche man für den nicht auf Inductionserscheinungen zurückführbaren Theil der Dämpfung gegeben hat.

In dem Folgenden werde ich einige Versuche mittheilen, welche den Zweck haben, die Hauptabweichungen der durch Eisen gedämpften Bewegung eines Magnets von der durch Kupfer gedämpften festzustellen und die Erklärung des nicht auf Inductionsströme zurückführbaren Theiles der Dämpfung quantitativ zu prüfen.

1) Gauss, Res. a. d. Beob. d. magnet. Vereins zu Göttingen. 1837.

Digitized by Google

§ 1. Alle Versuche wurden mit demselben Magnet angestellt. Der Querschnitt desselben ist ein Quadrat von 10 mm Seite, seine Länge beträgt 100 mm. Das magnetische Moment wurde dreimal während der Versuche bestimmt, und wurden dafür die Werthe gefunden:

14. Dec. 1880	23. Febr. 1881	11. Juli 1881
7 240 300	7 239 500	7 240 000

Der Magnet war bifilar aufgehängt, je nach Bedürfniss an Coconfäden oder Messingdrähten, die an den unteren Enden eingeklemmt wurden, an dem oberen über Rollen liefen. Der Fadenabstand der Suspension konnte mittelst zweier Mikrometerschrauben zwischen den Grenzen 8 und 64 mm variirt werden. Der Magnet trug senkrecht zu der magnetischen Axe einen Messingstab von ca. 200 mm Länge, auf welchem Gewichte zur Aenderung des Trägheitsmomentes verschiebbar waren. Die Beobachtung des Magnets geschah mit Fernrohr, Scala und Spiegel. Als Dämpfungsmaterial wurden Scheiben und Streifen verschiedener Form und Grösse benutzt aus Eisenblechen, deren Dicken zwischen 0,13 und 6,4 mm lagen. Die Dicken wurden durch Bestimmung des absoluten Gewichts und des spec. Gewichts ermittelt. Alles Beobachtungsmaterial wurde vor dem Versuche in Lehm verpackt, in einem Holzkohlenfeuer mehrere Stunden (4—6) ausgeglüht und durch Bedecken mit Asche für eine langsame Abkühlung Sorge getragen. Trotz der gleichmässigen Behandlung zeigten oft Platten, welche aus demselben Stücke geschnitten und in derselben Lehmhülle nebeneinander liegend geglüht waren, bei den ersten Versuchen grosse Verschiedenheiten, die sich jedoch mit sehr wenigen Ausnahmen durch öfteren Gebrauch ausglichen. Es sind deshalb in dem Folgenden nur solche Resultate in Betracht gezogen, die bei wiederholt verwendeten Platten erhalten wurden, bei welchen man offenbar wird die Annahme machen dürfen und müssen, dass sich in ihrem Inneren ein gewisser Gleichgewichtszustand hergestellt hat, der hauptsächlich dadurch bedingt ist, dass die Eisenstücke ohne Ausnahme etwas permanenten Magnetismus annahmen. Die Eisenplatten und Streifen wurden vor dem Glühen gerichtet und die kleinen Unebenheiten, die bei

Digitized by Google

den dünnsten etwa wieder auftraten, dadurch beseitigt, dass die Platten während des Versuchs zwischen zwei Scheiben aus hartem Holz geklemmt wurden. Unter der Entfernung des Magnets von der Eisenplatte ist im Folgenden stets die von der unteren Fläche des ersteren bis zu der oberen der letzteren zu verstehen. Dieselbe wurde regulirt mittelst dreier Stellschrauben an einem kleinen Tische, auf welchem die Platten durch Schiebervorrichtungen in genau bestimmte Lagen gebracht werden konnten, und wurde gemessen durch zwischengeschobene Holzkeile.

§ 2. Der wesentliche Unterschied, welchen die Beobachtung ergeben hat zwischen der Dämpfung durch Kupferplatten und der durch Eisenplatten von gleichen Dimensionen lässt sich in folgender Weise aussprechen:

Bei einer Kupferdämpfung ist das logarithmische Decrement umgekehrt proportional der Schwingungsdauer, bei einer Eisendämpfung ist das logarithmische Decrement unabhängig von der Schwingungsdauer.

Die Aenderung der Schwingungsdauer geschah durch Aenderung des Trägheitsmomentes, während die Directionskraft der Suspension ungeändert bleibt.

$d = 0{,}13$			$d = 0{,}35$			$d = 1{,}6$		
A	t	$\lambda - \lambda_0$	A	t	$\lambda - \lambda_0$	A	t	$\lambda - \lambda_0$
48,3	12,00	0,000 238 6	35,4	13,35	0,003 73	35	13,22	0,000 231*
	6,42	0,000 234 9		5,55	0,003 72		5,73	0,000 219
39	12,09	0,000 615 4*	25,4	13,1	0,001 23	25,8	13,41	0,000 775
	6,47	0,000 577 4		5,72	0,001 26		5,77	0,000 780
29	12,13	0,001 873	15	13,43	0,009 73	15	13,27	0,004 26
	6,38	0,001 840		5,8	0,009 84		5,34	0,004 37
24,2	12,21	0,003 646				11,5	13,25	0,011 12
	6,41	0,003 548					5,33	0,011 54
17,5	12,05	0,009 202						
	6,35	0,009 240						
14	12,18	0,018 610						
	6,23	0,018 910						

Digitized by Google

$d = 2{,}8$.			$d = 6{,}4$.			Kupferplatte. $d = 6{,}4$.		
A	t	$\lambda - \lambda_0$	A	t	$\lambda - \lambda_0$	A	t	$\lambda - \lambda_0$
30,3	11,95	0,000 249	24,5	12,3	0,000 227	5,5	11,98	0,000 314 5
	6,23	0,000 254		6,22	0,000 224		6,67	0,000 558
18,9	12,00	0,001 743*	14,7	12,27	0,001 044			
	6,31	0,001 800		6,22	0,001 110			
11,2	12,2	0,007 67	11,5	12,3	0,005 993			
	6,27	0,007 80		6,25	0,006 103			

Es bezeichnet:
d die Dicke der Platte,
A den Abstand derselben vom Magnet,
t die Schwingungsdauer des Magnets,
$\lambda - \lambda_0$ die Differenz der logarithmischen Decremente der Eisendämpfung und der Luftdämpfung, jede in Brigg'schen Logarithmen gemessen.

In der vorstehenden Tabelle zeigen fast alle Zahlen, die nach dem darüber stehenden Satze gleich sein sollten, eine kleine Abweichung voneinander, einige wenige (die mit einem Stern bezeichneten) sogar eine solche im Betrage von fast 7% ihres ganzen Werthes. Ich mache besonders darauf aufmerksam, dass diese Abweichungen nicht etwa als Beobachtungsfehler anzusehen sind, noch aus ihnen auf eine Unsicherheit des aufgestellten Satzes geschlossen werden darf, vielmehr müssen dieselben, wenigstens zum grössten Theile, gewiss auf eine Fehlerquelle zurückgeführt werden, die bei den Versuchen nicht zu vermeiden war. Die Beobachtung lehrt nämlich, dass die Schwingungsdauer des Magnets durch die untergelegten Eisenplatten mehr oder weniger geändert wird[1]), und zwar derart, dass die daraus berechneten Aenderungen der auf den Magnet wirkenden Directionskraft bis zu 2% ihres ganzen Werthes verschieden sind für die verschiedenen Schwingungsdauern. Eine Verschiedenheit in der Directionskraft überträgt sich aber direct auf das logarithmische Decrement.

Unter dem logarithmischen Decrement ist hier und im ganzen Folgenden zu verstehen: Die Differenz der Logarith-

1) Bezüglich der Grösse dieser Aenderungen vergl. § 8 p. 502.

Digitized by Google

men zweier aufeinander folgenden Bogen bei gleichem Anfangsbogen. Der Grund für diesen Zusatz liegt in der Beobachtung, dass das logarithmische Decrement (die Bezeichnung im gebräuchlichen Sinne genommen) einer Eisendämpfung mit der Grösse des Schwingungsbogens abnimmt.

$A = 47{,}5$.		$A = 37{,}5$.		$A = 27{,}5$.	
s	λ	s	λ	s	λ
788,8	0,00436	797,1	0,01372	809,1	0,02559
780,9	0,00436	772,3	0,01313	762,8	0,02429
773,1	0,00435	749,3	0,01277	721,3	0,02376
765,4	0,00434	727,6	0,01241	682,9	0,02319
757,8	0,00432	707,1	0,01183	647,4	0,02258
750,3	—	688,1	0,01164	614,6	0,02218
599,0	0,00416	669,9	0,01110	584,0	0,02180
593,3	0,00411	653,0	0,01084	555,4	0,02148
587,7	0,00416	636,9	0,01056	528,6	0,02053
582,1	0,00413	621,6	0,01018	504,2	0,01937
576,6	0,00416	607,2	—	482,2	—
571,1	—				

A der Abstand des Magnets von der Platte,

s die aufeinander folgenden Schwingungsbogen in Scalentheilen,

λ die Differenz der Logarithmen zweier aufeinander folgenden Schwingungsbogen.

Es stimmt diese Beobachtung sehr gut überein mit dem Satze, dass das logarithmische Decrement unabhängig ist von der Schwingungsdauer, insofern nämlich die Abhängigkeit des Decrementes von dem Schwingungsbogen darauf hinweist, dass nicht alle dämpfenden Kräfte der Geschwindigkeit proportional sein können.

§ 3. Ein Theil der von einer Eisenplatte ausgeübten dämpfenden Wirkung rührt ohne Zweifel her von in der Platte auftretenden Inductionsströmen, muss also abhängig sein von der Schwingungsdauer. Gegenüber dem im vorigen Paragraphen aufgestellten Satze muss es deshalb von Interesse sein, das Verhältniss dieses Theiles zu der gesammten Dämpfung ermitteln zu können.

Unter der Annahme, dass eine Eisenkugel magnetischer

Digitized by Google

Polarität fähig ist, aber keine Coërcitivkraft besitzt, hat Hr. H. Hertz in seiner Dissertation[1]) gefunden, dass die von einer Eisenkugel erzeugte Dämpfung $\sqrt{1 + 4\pi\vartheta}/\sigma$ mal grösser sein muss, als die einer gleichgrossen Kupferkugel.[2]) Hierin ist ϑ die magnetische Polarisationsconstante, σ das Verhältniss der specifischen Leitungswiderstände von Eisen und Kupfer, und setzen wir $\vartheta = 30$, $\sigma = 6$, so wird annähernd:

$$\frac{\sqrt{1 + 4\pi\vartheta}}{\sigma} = 3.$$

Die Vergleichung einer Eisenplatte mit einer Kupferplatte von gleicher Grösse hat die folgenden Werthe ergeben:

$d = 1{,}6$ mm

A	λ_0[3])	λ_k	λ_e
36,5	0,001015	0,001013	0,002474
30,0	0,001047	0,001050	0,004098
20,0	0,000933	0,000933	0,010200
14,0	0,001180	0,001187	0,024320
11,5	0,001162	0,001191	0,035020

Es bezeichnet:

λ_0 die Luftdämpfung,

λ_k die Dämpfung mit der Kupferplatte,

λ_e dieselbe mit der Eisenplatte,

A den Abstand des Magnets von der Platte.

Wie man sieht, sind nur in der letzten Reihe, also nur bei dem kleinsten der benutzten Abstände λ_k und λ_0 merklich verschieden. Es ist dort:

$$\lambda_k - \lambda_0 = 0{,}000029, \quad \lambda_e - \lambda_0 = 0{,}033858.$$

Machen wir die Annahme, dass der für Kugeln berechnete Ausdruck $\sqrt{1 + 4\vartheta}/\sigma$ auch für Platten den Werth 3 besitzt (er wird in Wirklichkeit noch kleiner sein), so finden wir, dass von der ganzen Eisendämpfung im Werthe von

1) H. Hertz, Ueber die Induction in rotirenden Kugeln, Berlin 1880.

2) Auch aus den Formeln meiner Arbeit: Wied. Ann. **11**, p. 812 1880 lässt sich das gleiche Verhältniss ableiten.

3) Die Beobachtungen sind an verschiedenen Tagen angestellt, und erklären sich die verschiedenen Werthe von λ_0 daraus, dass behufs anderen Messungen an der Suspension verschiedene Aenderungen vorgenommen waren.

Digitized by Google

$\lambda_\varepsilon - \lambda_0 = 0{,}033858$ nur der Betrag 0,000087, also noch nicht ganz $^1/_3\,^0/_0$, auf Inductionswirkungen zurückzuführen ist. Bei Platten von 6,4 mm Dicke wurde in dem Abstande $A =$ 11,5 mm bei gleicher Berechnung etwas mehr als $^1/_2\,^0/_0$, in dem Abstande 1,5 mm nicht ganz $1^2/_3\,^0/_0$ von Inductionswirkungen herrührend gefunden.

Die Resultate dieser Beobachtungen stimmen also sehr gut mit dem im vorhergehenden Paragraphen aufgestellten Satze überein, indem sie zeigen, dass derjenige Theil der Dämpfung, von dem man weiss, dass er von der Schwingungsdauer abhängig ist, nur ein verschwindend kleiner Bruchtheil der gesammten Dämpfung ist.

§ 4. Wie ich in der Einleitung erwähnt habe, ist es schon lange als feststehend angesehen, dass nur ein Theil der Eisendämpfung von Inductionsströmen herrührt. Zur Erklärung des übrig bleibenden Theiles hat man angenommen[1]), dass in der Eisenscheibe unter den Polen des darüber schwingenden Magnetes die ungleichnamigen Pole entständen, und dass diese auch dann noch andauerten, wenn der Magnet in seiner Bewegung jene Punkte schon verlassen hat. Dass durch diese Annahme die grosse Dämpfung einer Eisenplatte erklärt werden kann, ist leicht einzusehen, allein ich glaube zwei Beobachtungen anführen zu können, welche diese Annahme als nicht zulässig erscheinen lassen.

Erstens nämlich spricht dagegen auf das entschiedenste der in § 2 aufgestellte Erfahrungssatz, dass das logarithmische Decrement einer Eisendämpfung unabhängig ist von der Schwingungsdauer. Aus demselben ergibt sich direct, dass die Arbeit der dämpfenden Kräfte unabhängig sein muss von der Geschwindigkeit des schwingenden Magnetes. Bezeichnet nämlich:

M das magnetische Moment des Magnets,

T die Horizontalcomponente des Erdmagnetismus,

D die Directionskraft der Suspension,

φ_0 und φ_2 zwei aufeinander folgende Ausschläge des Magnets auf derselben Seite der Ruhelage, so ist jene Arbeit:

1) Vergl. die Literatur Wied. Galvan. 2. p. 158 u. 210. 1877.

Digitized by Google

$$A = (MT + D)\int_{\varphi_0}^{\varphi_2} \sin\varphi \, d\varphi,$$

und dieser Ausdruck ist unabhängig von der Schwingungsdauer, da nach jenem Satze die Grenzen des Integrals unabhängig davon sind. Soll hingegen die dämpfende Wirkung der Eisenplatte dadurch entstehen, dass sehr kurze Zeit in derselben andauernde Pole den Magnet in den eben passirten Punkten festzuhalten suchen, so ist die dabei an dem Magnet geleistete Arbeit ohne Zweifel von der Geschwindigkeit seiner Bewegung abhängig, sie ist nämlich um so grösser, je grösser diese ist. Die Hypothese führt also zu einem directen Widerspruch mit der Erfahrung.

In gleicher Weise scheint mir dann auch der folgende Versuch mit jener Annahme nicht vereinbar zu sein. Unter den an Coconfäden bifilar aufgehängten Magnet war eine kreisförmige Eisenscheibe so nahe gelegt, dass, wenn sie gedreht wurde, der Magnet dadurch in gleichem Sinne um einen bestimmten Winkel abgelenkt wurde. Dieselbe wurde zunächst sechs- bis achtmal nach rechts und nach links um je 360° gedreht, um den Gleichgewichtszustand in der Scheibe herzustellen. Es wurde die dann eintretende Ruhelage des Magnets notirt und derselbe in dieser durch eine Schraubenvorrichtung fixirt. Hierauf wurde die Scheibe um 360° gedreht und der Magnet freigelassen, die erfolgte Einstellung beobachtet, der Magnet in der neuen Lage fixirt, die Scheibe jetzt nach entgegengesetzter Richtung um 360° gedreht u. s. f. Der Magnet war durch eine Oeldämpfung aperiodisch gedämpft. In der folgenden Tabelle bedeuten:

R_0 und R_1 die Ruhelagen des Magnets in Scalentheilen,

τ die Zeit, welche auf die Drehung der Scheibe verwendet wurde,

T die Zeit, welche nach vollendeter Drehung der Scheibe gewartet wurde, ehe man den Magnet frei liess. Die Tabelle ist so zu verstehen, dass in der 1., 3., 5. Reihe R_0 die Lage des Magnets angibt, in welcher er während der Drehung fixirt war, R_1 diejenige, in welche er sich, freige-

Digitized by Google

lassen, eingestellt hat. In der 2., 4., 6. Reihe ist die Bedeutung von R_0 und R_1 die umgekehrte.

R_0	t	T	R_1	R_0	t	T	R_1
553,0	2 Sec.	0	1040,3	553,0	10 Sec.	35 Sec.	1038,7
554,4	20 „	0	1040,0	552,2	10 „	2 Min.	1040,0
553,2	60 „	0	1042,0	552,8	10 „	10 „	1040,6
552,7	120 „	0	1040,5	546,9	10 „	15 „	1040,4
553,0	180 „	0	1040,7	553,3	10 „	30 „	1025,4
553,5	240 „	0	1040,0				

Scalenabstand: 2520 mm.

Wurde die Scheibe während des Drehens durch Klopfen mit einem Holzhammer erschüttert, so änderten sich die Einstellungen unregelmässig, jedoch nie um mehr als 20 Scalentheile. Wurde dagegen nach vollendeter Drehung erschüttert und dann der Magnet frei gelassen, so waren die Ablenkungen bis 300 Scalentheile, also um mehr als die Hälfte geringer. Auf diese letzte Erscheinung glaube ich die Abweichungen in den beiden letzten Reihen der Tabelle zurückführen zu dürfen, da während des Verlaufes von 15 Min., resp. 30 Min., kleine Erschütterungen durch das Fahren von Wagen etc. nicht zu vermeiden waren.

Die Versuche zeigen auf das Klarste, dass die Kräfte, welche den Magnet der gedrehten Eisenscheibe folgen lassen und die offenbar dieselben sind, wie diejenigen, welche in den Schwingungsversuchen die grosse Dämpfung verursachen, für die hier zu beantwortende Frage als von der Zeit unabhängig zu betrachten sind, und dass deshalb für den grössten Theil der von einer Eisenplatte hervorgebrachten Dämpfung nach einer anderen Erklärung als der bisher angenommenen gesucht werden muss.

§ 5. Hr. Prof. Warburg hat in einer Arbeit[1]) die folgende Erscheinung beschrieben: „Man habe einem Eisendraht durch eine longitudinale magnetisirende Kraft K_1 ein gewisses permanentes Moment m_0 ertheilt. Lässt man nun auf den Draht magnetisirende Kräfte wirken, die von 0 bis K_1 stetig wachsen und dann von K_1 bis 0 wieder stetig ab-

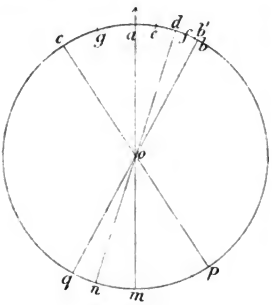
1) Warburg, Freib. Ber. **8.** p. 1. 1881 u. Wied. Ann. **13.** p. 141. 1881.

Digitized by Google

nehmen, so findet man für dieselbe magnetisirende Kraft K das magnetische Moment grösser, wenn K im Abnehmen, als wenn es im Wachsen begriffen ist. Nach einigen Wiederholungen dieser Operation findet man den Draht in einem stationären Zustande, in welchem sich immer für $K=0$ ein und dasselbe permanente Moment m_0 und für $K=K_1$ ein und dasselbe Moment m_0+m_1 ergibt." Im weiteren Verlaufe der Arbeit macht der Hr. Verfasser darauf aufmerksam, dass aus der beschriebenen Erscheinung sich die grosse Dämpfung der Eisenplatten wird erklären lassen, und zwar „aus rein statischen Versuchen, unabhängig von irgend welcher Function der Zeit".

Auf gütige Anregung des Hrn. Prof. Warburg habe ich es unternommen, diese Behauptung durch quantitative Bestimmungen zu prüfen und durch die im Folgenden mitzutheilenden Versuche hoffe ich die Richtigkeit derselben darlegen zu können.

Dass die beschriebene Erscheinung bei den Schwingungen eines Magnets über einer Eisenplatte in Betracht gezogen werden muss, ist sehr leicht einzusehen. Bewegt sich der Magnet von bq über am nach cp (Fig. 1), so ist in jedem Momente für die überschrittenen Punkte die magnetisirende Kraft im Abnehmen, für die zu überschreitenden im Zunehmen. Betrachten wir also zu irgend einer Zeit der Bewegung, wo sich der Magnet in dn befinden möge, zwei Punkte e und f, welche gleichweit vor und hinter dem Nordpol des Magnets gelegen sind, so wird, die Homogeneität der Scheibe vorausgesetzt, der erregte Magnetismus in e schwächer sein, als in f, und also eine Kraft entstehen, welche die Bewegung des Magnets zu hemmen sucht. Kommt der Magnet bei der Rückbewegung von cp über am nach bq wieder in die Lage dn, so muss das Verhalten derselben Punkte e und f



Figur 1.

Digitized by Google

jetzt gerade das entgegengesetzte sein, f schwächer magnetisirt als e, und also wieder eine rückziehende Kraft auftreten. Diese Kräfte sind aber rein statische und müssen sich durch rein statische Versuche bestimmen lassen. In der That gelingt das auch sehr leicht durch die folgende Versuchsanordnung:

Der, wie angegeben, bifilar aufgehängte und durch eine Oeldämpfung aperiodisch gedämpfte Magnet wird mittelst eines Torsionskreises sechs- bis achtmal innerhalb der Grenzen bq und cp, zwischen welchen beobachtet werden soll, über der Scheibe hin- und hergeführt, um in letzterer einen Gleichgewichtszustand zu schaffen. Darauf wird mittelst Fernrohr und Spiegel der Stand des Magnets in bq beobachtet und gleichzeitig der Torsionskreis abgelesen. Ebenso für eine beliebige Anzahl von Stellungen dn, am, gr etc. bis cp, in welche der Magnet durch Drehen des Torsionskreises eingestellt wird. Führt man darauf durch Rückwärtsdrehen des Torsionskreises den Magnet der Reihe nach wieder in dieselben Stellungen (die jetzt natürlich in entgegengesetzter Reihenfolge passirt werden), so findet man, dass auf dem Rückwege von cp nach bq jeder Stellung des Magnets ein anderer Stand des Torsionskreises entspricht, als auf dem Hinwege. Nur in den Endlagen bq und cp liest man stets denselben Stand des Torsionskreises ab, sowohl auf dem Hin-, als auf dem Rückwege. Wiederholt man den Versuch beliebig oft, so findet man auf dem Hin-, wie auf dem Rückwege stets dieselben Zahlen, wie bei dem ersten Versuche.

In dem folgenden Beispiele bezeichnet TK_1 die Ablesungen des Torsionskreises auf dem Hinwege, TK_2 dieselben auf dem Rückwege, d die Differenz derselben, n die Stellungen des Magnets in Scalentheilen. TK_2 ist durch Interpolation gefunden, da es nicht immer möglich ist, durch Drehen des Torsionskreises genau dasselbe n zu erreichen, z. B. ist die 3. Zahl unter TK_2 gewonnen aus:

$$TK_2 = 110^0\,12' \text{ und } 110^0\,6'$$
$$n \quad = 309{,}8 \quad \text{„} \quad 314{,}7 \ .$$

Der Theilkreis war in ganze Grade getheilt, und konnten mittelst des Nonius direct sechs Minuten abgelesen werden, die

Digitized by Google

Ablesung geschah mit einem Mikroskop bei vierzigfacher Vergrösserung.

TK_1	n	TK_2	d
108° 18′	392,0	108° 18′ —″	0° — —′
110 —	359,0	109 7 21	0 52 39
112 —	313,8	110 7 6	1 52 54
114 —	264,8	110 58 42	3 1 18
116 —	214,6	112 25 —	3 35 —
118 —	159,8	113 46 30	4 13 30
120 —	102,2	115 11 24	4 48 36
122 —	39,4	116 43 36	5 16 24
124 3	— 29,2	118 56 45	5 6 15
126 —	—100,6	121 3 —	4 47 —
128 —	—180,0	123 55 7	4 4 53
130 —	—266,6	127 12 —	2 48 —
132 54	—396,4	132 54 —	0 — —

Bezeichnet in Fig. 1 ma die Richtung des magnetischen Meridians und zugleich den Nullpunkt des Torsionskreises, und bezeichnen wir mit φ einen Winkel, welchen der Magnet in einer Stellung dn mit dem Meridian bildet, und mit α den gleichzeitig am Torsionskreise abgelesenen Winkel, ist ferner:

M das magnetische Moment des Magnets,

T die Horizontalcomponente des Erdmagnetismus,

D die Directionskraft der Suspension,

$P(\varphi)$ eine von dem permanenten Magnetismus ausgehende Kraft,

$F(\varphi)$ die von der Coërcitivkraft[1]) herrührende Kraft,

so wird die Gleichgewichtsbedingung für den Magnet, wenn er aus der Lage bq in die Lage dn übergeführt ist:

$$(1) \qquad MT \sin \varphi + D \sin (\alpha_1 - \varphi) + P(\varphi) - F_1(\varphi) = 0.$$

Wird der Magnet von dn über am nach cp geführt und dann wieder zurück nach dn, so ist die Gleichgewichtsbedingung in derselben Lage dn jetzt:

$$(2) \qquad MT \sin \varphi + D \sin (\alpha_2 - \varphi) + P(\varphi) + F_2(\varphi) = 0;$$

die Differenz beider Gleichungen liefert:

$$F_1(\varphi) + F_2(\varphi) = D \{\sin (\alpha_1 - \varphi) - \sin (\alpha_2 - \varphi)\},$$

1) Wenn im Folgenden das Wort „Coërcitivkraft“ gebraucht wird so ist darunter immer diejenige Wirkung der Coërcitivkraft zu verstehen welche Hr. Prof. Warburg in der oben citirten Arbeit beschrieben hat.

Digitized by Google

oder indem wir die Winkel nehmen statt der sinus, was für die späteren Rechnungen mit ausreichender Annäherung geschehen kann, erhalten wir:

$$F_1(\varphi) + F_2(\varphi) = D(\alpha_1 - \alpha_2).$$

Die in der vorstehenden Tabelle unter Columne d verzeichneten Werthe entsprechen den hier mit $(\alpha_1 - \alpha_v)$ bezeichneten Grössen und geben uns also direct in Einheiten der Directionskraft D die Summe der Kräfte, welche, aus der Coërcitivkraft entspringend, auf dem Hin- und Rückwege in jedem Punkte die Bewegung des Magnets zu hemmen suchen. Die von diesen Kräften an dem Magnet während seiner Bewegung von bq über am nach cp und von cp wieder über am nach bq zurück geleistete Arbeit erhalten wir durch:

$$\mathfrak{L} = \int_{\varphi_b}^{\varphi_c} \big(F_1(\varphi) + F_2(\varphi)\big)\, d\varphi .$$

Schwingt der Magnet von bq nach cp und gelangt bei der Rückkehr nicht wieder nach bq, sondern nach $b_1 q_1$, so können wir mit grosser Annäherung setzen:

$$\mathfrak{L} = {}^1/_2 \int_{\varphi_b}^{\varphi_c} \big(F_1(\varphi) + F_1(\varphi)\big)\, d\varphi + {}^1/_2 \int_{\varphi_{b_1}}^{\varphi_c} \big(F_1(\varphi) + F_2(\varphi)\big)\, d\varphi .$$

Um nun beurtheilen zu können, welchen Antheil die soeben erwähnten Kräfte an der Dämpfung des Magnets haben, berechnen wir die ganze, von allen dämpfenden Kräften einer Eisenscheibe während eines Hin- und Zurückschwingens des Magnets an diesem geleistete Arbeit.

Sind b, c, b_1 (Fig. 1) drei aufeinander folgende Umkehrpunkte des über der Eisenplatte schwingenden Magnets, in welchen derselbe mit dem magnetischen Meridian beziehungsweise die Winkel φ_b, φ_c, φ_{b_1} bildet, so ist jene Arbeit gegeben durch:

$$L = \int_{\varphi_b}^{\varphi_{b_1}} (MT + D) \sin\varphi \, d\varphi = (MT + D)(\cos\varphi_2 - \cos\varphi_0).$$

Der Quotient $\mathfrak{L}/L$ giebt uns das Verhältniss der aus der Coërcitivkraft erklärbaren zu der gesammten Dämpfung einer Eisenplatte.

Digitized by Google

§ 6. Die zur Ermittelung des Quotienten $\mathfrak{L}/L$ nöthigen Beobachtungen und Rechnungen geschahen in folgender Weise:

Es wurden zunächst aus den zu untersuchenden Platten solche Stücke geschnitten, welche die Schwingungsdauer des Magnets nicht änderten.[1]) Es wurde das logarithmische Decrement derselben λ_e und das der Luftdämpfung λ_0 bestimmt. Zur Bestimmung des ersteren musste immer eine grössere Anzahl von Beobachtungen angestellt werden, da die Genauigkeit der Bestimmung nur an Werthen controlirt werden konnte, welche zu demselben Anfangsbogen gehörten.[2])

Mittelst der Gleichung:

$$\log \varphi_0 - 2(\lambda_e - \lambda_0) = \log \varphi_2'$$

wurde zu dem ersten beobachteten Ausschlage φ_0 der zweite auf derselben Seite der Ruhelage liegende φ_2' bestimmt, welchen der Magnet ohne die vorhandene Luftdämpfung lediglich unter dem Einfluss der von der Eisenplatte ausgehenden dämpfenden Kräfte gemacht haben würde, und wurden dann φ_0 und φ_2' als Grenzen des Integrals für L genommen.

Bei den Schwingungsbeobachtungen war die Directionskraft der Suspension aus später anzuführenden Gründen eine grössere, als bei den statischen Versuchen. Bei ersteren betrug der Abstand der Suspensionsdrähte etwa 64 mm, bei letzteren etwa 8 mm, und waren in letzterem Falle auch die Gewichte abgenommen, welche zur Aenderung des Trägheitsmomentes gedient hatten. Ich bezeichne die Directionskraft bei den Schwingungsbeobachtungen mit D, dieselbe, wenn der Fadenabstand von 64 mm auf 8 mm verkleinert war, mit d und endlich diejenige, wenn auch die Gewichte abgenommen waren, mit δ. Das Verhältniss D/d wurde aus den beobachteten Schwingungsdauern t_1 und t_2 gefunden:

$$\frac{D}{d} = \frac{t_2^2}{t_1^2}.$$

Nach bekannter Methode, durch Drehen des Torsionskreises um bestimmte Winkel und Beobachtung der dadurch

1) Vergl. hierüber § 8. p. 502.
2) Vergl. § 2. p. 487.

Digitized by Google

hervorgerufenen Ablenkungen des Magnets wurden MT/d und MT/δ bestimmt und damit dann auch D/δ gewonnen. Der Ausdruck für L lässt sich dann in die Form bringen:

$$L = \frac{D}{\delta}\left(1 + \frac{MT}{\delta} \cdot \frac{\delta}{D}\right)(\cos \varphi_2{}^1 - \cos \varphi_0) \cdot \delta$$

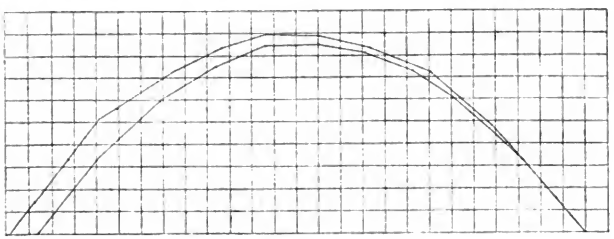
und sind in demselben jetzt alle Grössen bekannt bis auf das δ, sodass L damit als ein Vielfaches von δ bestimmt ist.

Zur Bestimmung von:

$$\mathfrak{Q} = \int_{\varphi_b}^{\varphi_c} {}^1/_2 \left(F_1(\varphi) + F_2(\varphi)\right) d\varphi + \int_{\varphi_{b_1}}^{\varphi_c} {}^1/_2 \left(F_1(\varphi) + F_2(\varphi)\right) d\varphi$$

$$= \int_{\varphi_b}^{\varphi_c} {}^1/_2 \, \delta \, (\alpha_1 - \alpha_2) \, d\varphi + \int_{\varphi_{b_1}}^{\varphi_c} {}^1/_2 (\alpha_1 - \alpha_2) \, d\varphi$$

wurden in der schon oben beschriebenen Weise statische Versuche angestellt zwischen den Grenzen jener Integrale und dadurch für eine ausreichende Anzahl verschiedener φ die zugehörigen Werthe von $(\alpha_1 - \alpha_2)$ bestimmt. Die Auswerthung der Integrale geschah dann durch graphische Darstellung, indem als Abscissen die φ, als Ordinaten die zugehörigen $(\alpha_1 - \alpha_2)$ aufgetragen wurden, beide in Theilen des Halbmessers, und zwar wurde dieser gleich 1000 gesetzt, um



Figur 2.

nicht zu kleine Zeichnungen zu erhalten. Fig. 2 stellt die zu der p. 494 gegebenen Tabelle gehörige Fläche dar in ein Zehntel der zur Ausrechnung benutzten Grösse. Die kleinere ist die dem zweiten Schwingungsbogen entsprechende. Berechnet wurden die Flächen aus den sie zusammensetzenden Paralleltrapezen und Dreiecken. Es wird dadurch dann

Digitized by Google

auch L als Vielfaches von δ bestimmt und eine directe Vergleichung von $\mathfrak{L}$ und L ermöglicht.

Die folgenden Tabellen enthalten die Resultate solcher Beobachtungen für sechs verschiedene Plattenpaare. Bei der Untersuchung eines Plattenpaares lag die eine Platte mit ihrem Mittelpunkte senkrecht unter dem Nordpol des Magnets, die zweite ebenso unter dem Südpol. Es bezeichnet:

d die Dicke der Platten,

l ihre Länge, gemessen in der Richtung des magnetischen Meridians,

b ihre Breite,

A ihren Abstand vom Magnete.

$d = 0{,}13$ $l = 41{,}7$ $b = 64{,}5$

A	L	$\mathfrak{L}$	$\mathfrak{L} - L$	$\frac{\mathfrak{L}}{L}$
59,0	213·δ	nicht bestimmbar	213·δ	—
48,3	360·δ	204·δ	156·δ	0,567
39,0	6429·δ	474·δ	168·δ	0,737
29,0	2036·δ	1719·δ	317·δ	0,844
24,2	3740·δ	3090·δ	650·δ	0,826
17,5	9706·δ	8054·δ	1652·δ	0,830
14,0	17324·δ	14636·δ	2688·δ	0,845
11,5	27098·δ	22836·δ	4262·δ	0,842

$d = 0{,}21$ $l = 40{,}5$ $b = 69$

59	191·δ	nicht bestimmbar	191·δ	—
44	382·δ	212·δ	170·δ	0,555
34	737·δ	509·δ	228·δ	0,661
24,4	2980·δ	2443·δ	447·δ	0,820
14,4	9063·δ	7311·δ	752·δ	0,807
10,0	24750·δ	21243·δ	3307·δ	0,860

$d = 0{,}35$ $l = 40$ $b = 79{,}7$

50,4	173·δ	nicht bestimmbar	173·δ	—
44,5	296·δ	„	296·δ	—
34,0	482·δ	209·δ	273·δ	0,434
42,2	1217·δ	850·δ	367·δ	0,700
14,4	7865·δ	6695·δ	1170·δ	0,850
11,4	12910·δ	10611·δ	2299·δ	0,822
8,0	20208·δ	16913·δ	3295·δ	0,837

$d = 1{,}6$ $l = 42$ $b = 80$

A	L	$\mathfrak{L}$	$\mathfrak{L} - L$	$\frac{\mathfrak{L}}{L}$
44,5	114·δ	nicht bestimmbar	114·δ	—
34,0	519·δ	321·δ	198·δ	0,619
24,2	1247·δ	989·δ	258·δ	0,793
14,5	3862·δ	3233·δ	729·δ	0,837
8,3	12610·δ	10892·δ	1618·δ	0,864

$d = 2{,}8$ $l = 40$ $b = 68$

34,8	317·δ	201·δ	116·δ	0,634
24,4	922·δ	718·δ	204·δ	0,780
14,0	3173·δ	2745·δ	428·δ	0,866
8,4	9069·δ	7662·δ	1407·δ	0,845

$d = 6{,}4$ $l = 40$ $b = 80$

21,5	134·δ	nicht bestimmbar	134·δ	—
17,5	758·δ	563·δ	195·δ	0,743
11,5	3672·δ	3109·δ	563·δ	0,847
8,5	5284·δ	4453·δ	831·δ	0,844

Ausser diesen Plattenpaaren wurden auch noch drei Kreisscheiben untersucht. Die hierbei erhaltenen Resultate stimmen mit den obigen nicht gut überein. Das Verhältniss

Digitized by Google

$\mathfrak{L}/L$ findet sich durchgehends grösser als hier angegeben, übersteigt sogar einmal die Einheit. Der Grund hierfür ist leicht einzusehen. Centrisch unter den schwingenden Magnet gelegte Eisenplatten bewirken stets eine grössere oder geringere Verkleinerung der Schwingungsdauer, oder, was dasselbe ist, eine Vergrösserung der auf den Magnet wirkenden Directionskraft. Bei der Berechnung von:

$$L = \int (MT + D) \sin\varphi \, d\varphi$$

wird infolge dessen für $MT + D$ ein zu kleiner Werth genommen, also L zu klein gefunden. Das Resultat des statischen Versuchs ist unabhängig von der auf den Magnet wirkenden Directionskraft, und deshalb muss das Verhältniss $\mathfrak{L}/L$ zu gross gefunden werden. Bei den Plattenpaaren fällt diese Fehlerquelle fort, da, wie erwähnt, die Platten stets so gewählt wurden, dass sie die Schwingungsdauer des Magnets nicht änderten.

§ 7. Bevor ich die Resultate der vorstehenden Tabellen in Worte fasse, sei noch das Folgende gesagt über die möglichen und wahrscheinlichen Fehler in der Bestimmung des L d. h. desjenigen Theiles der Dämpfung, der auf die von der Zeit unabhängigen Kräfte zurückzuführen ist, welche aus der Coërcitivkraft entspringen.

Zunächst will ich darauf aufmerksam machen, dass eine kleine Nichtübereinstimmung stattfindet zwischen den Schwingungsbeobachtungen und den statischen Versuchen, indem bei ersteren der Magnet nie wieder in die Anfangslage zurückkehrt, während die Vorbedingung für die letzteren die ist, dass durch Hin- und Zurückführen des Magnets zwischen denselben Grenzen ein Gleichgewichtszustand in der Eisenplatte hervorgebracht wird. Ich habe diese Nichtübereinstimmung dadurch auf das kleinstmögliche Maass zu reduciren gesucht, dass ich die Directionskraft der Suspension bei den Schwingungsbeobachtungen möglichst gross gemacht habe. Hierdurch wurde erreicht, dass die Schwingungsbogen sehr langsam kleiner wurden, der Vorgang des Schwingens also dem des Hin- und Zurückführens zwischen denselben Grenzen sehr ähnlich wurde. Der Einfluss dieser Nichtüber-

Digitized by Google

einstimmung auf den Werth von L ergibt sich sehr leicht aus Folgendem:

Stellt man mit denselben Platten das eine mal einen Versuch an, bei welchem die Schwingungsbeobachtungen bei kleiner Directionskraft des Magnets, also bei starker Abnahme der Schwingungsbogen geschehen, während man das zweite mal die Directionskraft und zugleich das Trägheitsmoment derart vergrössert, dass die Schwingungsdauer des Magnets ungeändert bleibt, so findet man im ersten Falle für $\mathfrak{L}/L$ einen kleineren Werth als im zweiten Falle[1]), woraus man mit Sicherheit den Schluss ziehen kann, dass durch diese Nichtübereinstimmung der Werth von $\mathfrak{L}$ zu klein gefunden wird.

Eine zweite Fehlerquelle, die den Werth von $\mathfrak{L}$ ebenfalls zu klein finden lässt, besteht in den während der verhältnissmässig langen Zeitdauer eines statischen Versuchs unvermeidlichen Erschütterungen der Eisenplatten. Auf p. 491 dieser Arbeit habe ich erwähnt, dass die aus der Coërcitivkraft resultirenden dämpfenden Kräfte bedeutend geschwächt werden durch Erschütterung der Eisenplatte. Für die Berechnung des L ist dieser Umstand von geringer Bedeutung, indem die dabei in Frage kommende Beobachtung des logarithmischen Decrements nur eine kurze Zeit in Anspruch nimmt, also leicht ohne dazwischenfallende Erschütterungen geschehen kann. Nicht so für die Bestimmung des $\mathfrak{L}$. Ein statischer Versuch nahm mehrere Stunden in Anspruch, und war es nicht wohl möglich, diese so zu wählen, dass während derselben keine Erschütterungen durch das Fahren der Wagen in der sehr frequenten, an dem physikalischen Institute vorbeiführenden Strasse stattfanden. Heftige Erschütterungen durch besonders schwere oder sehr schnell fahrende Wagen waren mit Bestimmtheit zu erkennen, und konnten diese Beobachtungen ausgeschlossen werden. Aber auch durch die Versuchsanordnung selbst waren geringe Erschütterungen bedingt, indem nämlich durch das Hin- und Hergehen vom Beobachtungsfernrohre zum Torsionskreise der

1) In der angegebenen Weise wurden z. B. für $\mathfrak{L}/L$ die Werthe 0,793 und 0,852 gefunden.

Digitized by Google

Fussboden des Zimmers und damit der Tisch mit den Eisenplatten erschüttert wurde, und ich glaube mit Sicherheit behaupten zu dürfen, dass durch alle eben genannten Umstände der Werth des $\mathfrak{L}$ zu klein gefunden wurde. Dieser Fehler in der Bestimmung des $\mathfrak{L}$ ist von besonders grossem Einfluss auf das Verhältniss $\mathfrak{L}/L$ in denjenigen Fällen, in welchen $\mathfrak{L}$ selbst klein ist. Angenommen, ein solcher Fehler verlange eine Correction von nur zwei Minuten in der Ablesung am Torsionskreise, so würden z. B. in der ersten Tabelle statt der dort unter $\mathfrak{L}/L$ verzeichneten Werthe 0,567 und 0,737 die neuen 0,844 und 0,885 zu setzen sein. Man wird deshalb, glaube ich, den Abweichungen der Werthe des $\mathfrak{L}/L$ für grosse A von denen für kleinere A, so bedeutend dieselben auch sind, keine grosse Bedeutung beilegen dürfen und nicht etwa aus den Tabellen schliessen können, dass der durch die statischen Versuche erklärte Bruchtheil der gesammten Dämpfung abnehme mit wachsender Entfernung A des Magnets von der Platte, vielmehr glaube ich, dass dieser Bruchtheil für alle Entfernungen derselbe sein wird, und zwar besonders auch deshalb, weil nach § 2 p. 485 das logarithmische Decrement für alle Entfernungen unabhängig ist von der Schwingungsdauer.

Wie gross ist denn nun aber dieser Bruchtheil? Dass die aus den Tabellen sich ergebende Zahl, etwa 0,84, zu klein ist, habe ich schon darzuthun gesucht; wie viel grösser sie indessen zu nehmen ist, vermag ich nicht mit Sicherheit anzugeben. Vielleicht darf man aus den Resultaten der statischen Versuche zusammen mit dem Satze, dass das logarithmische Decrement unabhängig ist von der Schwingungsdauer, den Schluss ziehen, dass alle dämpfenden Kräfte einer Eisenscheibe mit Ausnahme der von Inductionsströmen herrührenden auf die Coërcitivkraft zurückzuführen sind. Jedenfalls kann man mit Bestimmtheit behaupten, dass der bei weitem grösste Theil einer Eisendämpfung sich erklären lässt aus der von Prof. Warburg beschriebenen Erscheinung, nicht aber in der bisher üblichen Weise aus Kräften, die irgendwie von der Zeit abhängig sind.

Digitized by Google

§ 8. Es mögen in diesem Paragraphen noch die folgenden beiden Beobachtungen in Kürze erwähnt werden.

1) Legt man ein Eisenstück mit seinem Mittelpunkte senkrecht unter den Mittelpunkt des Magnets, so wird die Schwingungsdauer dadurch stets mehr oder weniger verkleinert, am meisten dann, wenn die Breite (Ausdehnung senkrecht zum Meridian) gering ist gegen die Länge. Dies letztere gilt jedoch nur, so lange die Dimensionen des Dämpfers nicht unendlich gross sind gegen die des Magnets, der erstere bei dem hier benutzten Magnet von 1,00 mm Länge einen Durchmesser kleiner als 160 mm hat.

Länge der Platte 160 mm t_0 (ohne Platte) = 11,647
λ_0 („ „) = 0,000 627

Breite	t	λ	Breite	t	λ
160	11,53	0,00323	40	11,07	0,00289
140	11,54	0,00323	32	10,55	0,00276
120	11,51	0,00320	20	10,51	0,00211
100	11,42	0,00307	10	10,03	0,00129
80	11,49	0,00311	5	10,12	0,00093
60	11,28	0,00303			

Wird unter den Nord-, resp. Südpol des Magnets mit ihrem Mittelpunkte je eine Platte gelegt, deren Länge kleiner ist als die des Magnets, so wird die Schwingungsdauer je nach der Breite der Platten vergrössert oder verkleinert.

Länge 20 mm, $t_0 = 12{,}673$, $\lambda_0 = 0{,}00423$.

Breite	t	λ	Breite	t	λ
170	11,57	0,03055	50	13,51	0,03314
140	11,556	0,03090	40	14,06	0,02647
120	11,8	0,03217	27	13,66	0,01695
100	11,844	0,03173	15	13,225	0,00863
80	12,03	0,03399	10	12,775	0,00677
60	13,03	0,03822	5	12,673	0,00494

Beide vorstehend gegebenen Tabellen sind aus einer grösseren Anzahl durch die Beobachtung gewonnener herausgegriffen, und sind in den betreffenden Versuchen sowohl die Dicken der Platten als die Abstände derselben vom Magnet variirt. Die Zahlen der ersten Tabelle lassen sich unschwer

Digitized by Google

durch den vom Magnet in der Eisenplatte inducirten Magnetismus erklären. Je schmaler der Streifen wird (als Grenze etwa die Breite des Magnets), desto mehr wird sich offenbar die Wirkung des inducirten Magnetismus der eines Magnets nähern, dessen Axe mit dem magnetischen Meridian zusammenfällt, und der also die Directionskraft des Erdmagnetismus verstärken muss.

Für die nicht unbeträchtliche Zunahme der Schwingungsdauer in der zweiten Tabelle habe ich eine Erklärung nicht finden können. Die nächstliegende Annahme, dass der vom Erdmagnetismus in der Platte inducirte Magnetismus eine astasirende Wirkung ausübe, ist deshalb nicht wohl zulässig, weil offenbar der vom Magnet inducirte Magnetismus bedeutend stärker ist als jener, und weil dann auch nicht abzusehen ist, weshalb die Wirkung mit abnehmender Breite erst zu- und dann wieder abnimmt.

2) Von zwei Kupferplatten übt bei sonst gleichen Dimensionen die dickere die stärkere Dämpfung aus; von den untersuchten Eisenscheiben dämpfen die dünneren stärker als die dickeren.

Durchmesser 160 mm, $t_0 = 7{,}273$, $\lambda_0 = 0{,}000\,727$.

Dicke	t	$\lambda - \lambda_0$	Dicke	t	$\lambda - \lambda_0$
0,13 mm	7,060	0,004 460	1,6 mm	7,243	0,001 785
0,21	7,066	0,004 271	2,8	7,240	0,001 272
0,35	7,097	0,003 944	5,5	7,265	0,000 744
0,8	7,162	0,002 828	6,4	7,261	0,000 602

Eine Erklärung für diese Erscheinung kann man auf zwei verschiedene Arten zu geben versuchen: entweder durch die Annahme, dass die dünneren Platten infolge der Art ihrer Anfertigung (sie werden häufiger gewalzt) eine grössere Coërcitivkraft besitzen als die dickeren, oder dadurch, dass man annimmt, dieselbe äussere magnetisirende Kraft erregt in dünneren Platten einen grösseren specifischen Magnetismus als in dickeren. Welche von beiden Erklärungen hier anzuwenden sind, oder ob beide zusammen zu nehmen sind, vermag ich nicht zu entscheiden.

Phys. Inst. d. Univ. Freiburg i. Br., den 5. Aug. 1881.

Digitized by Google

VII. *Ueber einige electrische Eigenschaften des Indiums; von Theodor Erhard.*

Da bisher über die physikalischen Eigenschaften des Indiums nur äusserst wenig bekannt ist, und sich mir kürzlich durch die Freundlichkeit des Hrn. Oberbergrath Merbach die Gelegenheit bot, eine im Besitz des hiesigen königlichen Oberhüttenamtes befindliche, etwas grössere Menge des genannten Metalles zu verwenden, wofür ich zu grösstem Danke verpflichtet bin, so benutzte ich dies, um wenigstens einige electrische Constanten näher zu ermitteln.

1. Leitungswiderstand. Hierbei lag die Hauptschwierigkeit in der grossen Weichheit des Materials, welche sowohl ein Ziehen zu Draht als ein Verbinden durch Schraubenklemmen verbot, letzteres, da jede Erschütterung die Verbindung lockerte, also ein variabler Widerstand an der Verbindungsstelle entstehen musste. Ich stellte daher den Draht ganz in der Weise her, wie der käufliche Bleidraht fabricirt wird, nämlich durch Pressen durch eine in Stahl gebohrte kreisförmige Oeffnung, wozu der Druck einer kleinen hydraulischen Presse vollkommen genügte. Der erhaltene Draht wurde über ein aus Glasstäben gebildetes Gestell schraubenförmig aufgewickelt und die Verbindung mit den Zuleitungsdrähten dadurch hergestellt, dass die erst mit feinem Draht zusammengebundenen Drahtenden galvanisch stark verkupfert wurden. Die Länge des Versuchsdrahtes wurde vor und nach der Widerstandsmessung bestimmt, und da sich durch das Auf- und Abwickeln eine merkliche Verlängerung ergab (von 1805,0 mm auf 1809,9 mm nach der Messung), der Mittelwerth in Rechnung gesetzt. Der Querschnitt folgt aus dem absoluten Gewicht und aus dem corrigirten specifischen Gewichte von 7,295 zu 0,5205 qmm. Während der Messung befand sich der Draht in einem Petroleumbad, was regelmässig umgerührt und durch ein Wasserbad erhitzt wurde.

Aus den in der nachfolgenden Tabelle enthaltenen Mes-

Digitized by Google

sungsresultaten ergibt sich für den specifischen Widerstand s (Hg = 1) bei der Temperatur t:

$$s = 0{,}08903\,(1 + 0{,}004\,744\,t),$$

doch zeigen die Differenzen der berechneten und beobachteten Werthe von s eine solche Regelmässigkeit, dass wohl anzunehmen ist, dass vorstehende Formel besser durch eine andere von der Form $s = a + bt + ct^2$ zu ersetzen wäre. Da sich aber die Differenzen augenscheinlich nur wenig über die Beobachtungsfehler erheben, so habe ich diese Berechnung unterlassen.

Jedenfalls steht aber fest, dass auch das Indium sich nicht der vielfach angenommenen Regel fügt, wonach reine Metalle für die Widerstandsänderung durch Temperaturdifferenzen einen dem Ausdehnungscoëfficienten der Luft nahen Coëfficienten besitzen sollen.

In der nachstehenden Tabelle enthält die erste Columne die Temperatur des Drahtes bei der Messung, die zweite den Widerstand des Drahtes in Quecksilbereinheiten (natürlich nach Abzug des Widerstandes der Zuleitungsdrähte), die dritte die aus der Messung, die vierte die aus der obigen Formel berechneten Werthe von s, endlich die fünfte die Differenzen dieser Werthe in Einheiten der vierten Decimale.

− 5,4° C.	0,3019 S.-E.	0,0870	0,0868	−2
− 5,2 „	0,3024 „	0,0871	0,0868	−3
+16,5 „	0,3341 „	0,0962	0,0960	−2
17,7 „	0,3345 „	0,0964	0,0965	+1
18,5 „	0,3364 „	0,0969	0,0968	−1
25,7 „	0,3474 „	0,1001	0,0999	−2
38,6 „	0,3654 „	0,1053	0,1053	0
38,7 „	0,3652 „	0,1052	0,1053	+1
56,4 „	0,3894 „	0,1122	0,1129	+7
58,4 „	0,3934 „	0,1133	0,1137	+4
59,0 „	0,3944 „	0,1136	0,1140	+4
80,0 „	0,4274 „	0,1231	0,1228	−3
85,5 „	0,4348 „	0,1252	0,1251	−1
95,6 „	0,4501 „	0,1296	0,1294	−2
96,0 „	0,4509 „	0,1299	0,1296	−3
96,4 „	0,4509 „	0,1299	0,1297	−2

2) Thermoelectrische Stellung. Um diese zu fixiren, wurde, da das Verhalten der verschiedenen Metalle

Digitized by Google

von zu vielerlei Umständen abhängt, eine grössere Zahl Metalle mit dem Indium combinirt, und zwar Eisen (möglichst weicher Draht), Zinn (australisches), Aluminium (gewöhnliches käufliches), Kupfer (käuflicher Draht von specifischem Widerstand 0,002, Hg = 1), Gold und Silber (beide chemisch rein) und endlich Zink (schmale Blechstreifen). Die Verbindung mit dem Indium erfolgte durch Umwickeln der zusammengelegten Drahtenden mit dünnem Kupferdraht, ohne Verkupferung, da hier ein constanter Widerstand nicht nöthig war, denn die Messung der electromotorischen Kraft geschah durch Compensation mittelst eines Normaldaniell (amalgamirtes Zink, Zinkvitriollösung von 20 % Gehalt, concentrirte Kupfervitriollösung, Kupfer). Die so gefundenen Kräfte sind zwar etwas grösser als die bei der Strombildung wirklich zur Geltung kommenden[1]), da dann durch das Peltier'sche Phänomen die Temperaturen der beiden Löthstellen einander sich nähern müssen, allein diese Aenderung hat auf die Stellung der Metalle in der thermoelectrischen Reihe keinen Einfluss. Die Resultate der Messung waren die nachstehenden:

a. Indium, Eisen.

Temperaturen	0	und	98,05° C.	Kraft	0,000 739 D.
„	0	„	76,95 „	„	0,000 592 „
„	0	„	36,3 „	„	0,000 298 „

Stromrichtung in der warmen Löthstelle vom Indium zum Eisen.

b) Indium, Aluminium.

Temperaturen	0	und	98,6° C.	Kraft	0,000 271 D.
„	0	„	77,0 „	„	0,000 216 „
„	0	„	37,8 „	„	0,000 106 „

1) Da es vielleicht nicht unzweckmässig ist, diese Differenz einigermassen ihrem Betrage nach zu kennen, will ich hier die electromotorische Kraft einer zehnpaarigen Neusilbereisenkette angeben. Dieselbe betrug, durch Compensation gemessen:

bei den Temperaturen 0 und 98,7° C. 0,01610 D.
„ „ „ 0 „ 75,4° „ 0,01200 „ ;

dagegen abgeleitet aus der Stromstärke bei verschiedenen Widerständen:

bei den Temperaturen 0 und 98,7° C. 0,01559 D.
„ „ „ 0 „ 75,4° „ 0,01174 „

Digitized by Google

Stromrichtung in der warmen Löthstelle vom Aluminium zum Indium.

c. Indium, Zinn.

Temperaturen	0	und	98,6° C.	Kraft	0,000 236 D.
„	0	„	77,0 „	„	0,000 184 „
„	0	„	37,5 „	„	0,000 088 „

Stromrichtung in der warmen Löthstelle vom Zinn zum Indium.

d. Indium, Kupfer.

Temperaturen	0	und	98,7° C.	Kraft	0,000 157 D.
„	0	„	77,0 „	„	0,000 126 „
„	0	„	36,0 „	„	0,000 061 „

Stromrichtung in der warmen Löthstelle vom Indium zum Kupfer.

e. Indium, Gold.

Temperaturen	0	und	98,6° C.	Kraft	0,000 050 D.
„	0	„	77,1 „	„	0,000 028 „
„	0	„	36,5 „	„	unter 0,000 005 D.

Stromrichtung in der warmen Löthstelle vom Indium zum Gold.

Bei kleinen Temperaturdifferenzen (z. B. 0 und 10° C.) zeigte sich eine schwache electromotorische Kraft in entgegengesetzter Richtung. Nach der Formel von Avenarius verschwindet der Strom bei den Temperaturen 0 und 25,5° C.

f. Indium, Silber.

Temperaturen	0	und	98,6° C.	Kraft	0,000 038 D.
„	0	„	77,0 „	„	0,000 023 „
„	0	„	36,6 „	„	0,000 007 „

Stromrichtung in der warmen Löthstelle vom Indium zum Silber.

Nach der Formel von Avenarius verschwindet der Strom bei den Temperaturen 0 und $-1{,}9°$ C.

g. Indium, Zink.

Hierbei zeigte sich die electromotorische Kraft so klein, dass sie nicht messbar war. Doch war deutlich zu erkennen, dass ungefähr bei den Temperaturen 0 und 75° kein Strom auftrat, und dass bei höherer Temperatur der warmen Löth-

Digitized by Google

stelle in dieser der Strom vom Indium zum Zink, bei niedrigerer Temperatur derselben umgekehrt ging.

Aus Vorstehendem geht hervor, dass die bei den Messungen benutzten acht Metalle sich bei den Temperaturen der Löthstellen 0 und 98,6° C. in folgender Reihe:

$$-\text{Al, Sn, I, Zn, Ag, Au, Cu, Fe}+$$

bei kleiner Differenz der Löthstellentemperaturen (z. B. 0 und 5 oder 10° C.) dagegen folgendermassen:

$$-\text{Al, Sn, Au, Zn, I, Ag, Cu, Fe}+$$

anordnen.

3) Ueber die Wirkungen beim Contact des Indiums mit Flüssigkeiten konnte ich leider nur wenig ermitteln, da mir nur etwas sublimirtes Chlorindium zu Gebote stand. Ich habe mit demselben die electromorische Kraft der Combinationen:

Indium,	Chlorindium,	Chlorzink,	Zink,
„	„	Kupferchlorid,	Kupfer,
„	„	Eisenchlorid,	Eisen

gemessen, wobei, um die Flüssigkeiten in der Nähe der Metalle rein zu erhalten, die Verbindung zwischen den Gefässen, in denen die Metalle standen, durch ein Röhrensystem hergestellt war, welches hintereinander vier Thondiaphragmen enthielt.

Die Messung ergab, dass in dem Element I|Zn das Indium den positiven, in den Elementen I|Fe und I|Cu dagegen den negativen Pol bildete. Die electromotorischen Kräfte waren für die Combination:

I|Zn 0,331 D., Fe|I 0,160 D., Cu|I 0,584 D.

Von diesen drei Werthen stimmen die für Zn und Cu gut mit dem von Hrn. F. Streintz[1]) für Zn|Cu gefundenen Betrage 0,90 D. überein. Die Zahl für Fe|Zn differirt allerdings merklich, allein gerade diese Combination zeigte sich bei den früheren Messungen auch als die variabelste von allen, wodurch sich die Verschiedenheit der Resultate wohl erklärt.

Bergacademie Freiberg, August 1881.

1) Streintz, Carl's Repert. 15. p. 6. 1879.

Digitized by Google

VIII. *Ueber die Bewegung der Gletscher; von K. R. Koch und Fr. Klocke.*

(Aus den Berichten über die Verhandlungen der naturforsch. Gesellsch. zu Freiburg i. Br. mitgetheilt von den Herren Verf.)

II. Mittheilung.

Die im August 1879 von uns begonnene Untersuchung der Bewegung des Morteratschgletschers haben wir im Septemper 1880 fortgesetzt. Auch im letzteren Jahre war die Bewegung eines Punktes desselben eine durchaus unregelmässige, jedoch ihrer Grösse nach bedeutend schwächere als im vorhergehenden. Ob dies darin seinen Grund hatte, dass die Jahreszeit schon weiter vorgerückt war, und deshalb die meteorologischen Verhältnisse andere waren, müssen weitere Beobachtungen lehren. Das so auffällige Rückwärtsgehen des Gletschers (in horizontaler Richtung) haben wir im Jahre 1880 nur einige mal bemerkt; doch waren diese Bewegungen so klein, dass sie innerhalb unserer Fehlergrenzen lagen, sich also nicht mit Sicherheit constatiren liessen. Die von uns beobachteten Hebungen und Senkungen im verticalen Sinne waren im letzten Sommer ebenfalls bedeutend kleiner; denn während im Jahre 1879 die Bewegungen während einer halben Stunde constant über 1 mm betrugen, ergaben im Jahre 1880 ca. 70% aller halbstündigen Ablesungen Bewegungen, die kleiner als 1 mm waren, also, wie sich weiter unten ergeben wird, ebenfalls innerhalb der Grenzen unserer Beobachtungsfehler lagen. Erfolgten die Bewegungen während einer längeren Zeit in demselben Sinne, so erhielten wir allerdings Grössen, welche unsere Einstellungsfehler überstiegen; die schwachen Unterschiede in den halbstündigen Bewegungen lassen sich jedoch mit Hülfe unserer Methode, wenigstens wenn dieselben so klein wie im letzten Sommer sind, wohl bemerken, aber nicht mit der nöthigen Genauigkeit messen. Wir können also unsere vorläufige Mittheilung (über die Beobachtungen im Sommer 1879) nur durch eine ge-

1) Die erste Mittheilung cf. Wied. Ann. 8. p. 661. 1879.

Digitized by Google

nauere Beschreibung unserer zum Theil verbesserten Instrumente und Beobachtungsmethoden, nicht durch neue Resultate ergänzen.[1])

Es wird sich hierbei und bei der Discussion der Fehlerquellen zeigen, dass wir einerseits alle nöthigen Vorsichtsmaassregeln angewandt haben, dass aber andererseits der exacten und einwurfsfreien Anwendung der Methode wegen der Kleinheit der zu messenden Grösse eigenthümliche Schwierigkeiten entgegenstehen, die sich nicht vollständig bewältigen lassen.

Das Princip unserer Methode war dasselbe, welches wir im Jahre vorher angewandt haben, und das von Hrn. Pfaff[2]) bei seinen Beobachtungen über die Bewegung des Firnes zuerst für derartige Untersuchungen benutzt ist. Auf dem Eise sind zwei Scalen fest aufgestellt, die eine horizontal, die andere vertical, deren Bewegung am Fadenkreuz eines fest am Ufer aufgestellten Fernrohres beobachtet wird; die Differenzen zwischen je zwei in bestimmten Zeitintervallen angestellten Ablesungen geben dann direct die Componenten der wirklich stattfindenden Bewegung.

So einfach das Princip dieser Methode ist, so schwierig ist die Ausführung derselben, weil hierbei die Aufgabe gestellt ist, eine sehr kleine Bewegung (von ca. 1 mm und weniger) aus einer grossen Entfernung (für unsere Versuche über 300 m) zu messen, wenn kein fester Punkt, zugleich mit dem zu beobachtenden und in Bewegung befindlichen im Gesichtsfelde gegeben ist. Es müssen mithin folgende Bedingungen erfüllt sein; es muss:

erstens der Signalpfosten und das an ihm befestigte Scalenpaar fest mit einem Punkte des Gletschers verbunden sein; es muss

zweitens die Collimationslinie des Beobachtungsfernrohres in Azimuth und Neigung auf Bruchtheile einer Bo-

1) Wegen nothwendiger Reduction unserer Beobachtungen, die sich aus verschiedenen Gründen nicht eher ausführen liessen, können wir diese Mittheilungen erst jetzt veröffentlichen.

2) Pfaff, Abh. d. math.-phys. Cl. d. k. bayer. Acad. d. Wiss. 12. Abth. 2. p. 105. 1876.

Digitized by Google

gensecunde genau feststehen und zugleich ein Mittel gegeben sein, dieses Feststehen jederzeit mit der erforderlichen Genauigkeit controliren zu können, und es ist

drittens eine Methode erforderlich, um die Ungenauigkeiten, die durch das Vibriren des Bildes erzeugt werden, nach Möglichkeit zu eliminiren.

Wir wollen nun im Folgenden mittheilen, auf welche Weise wir diese Bedingungen zu erfüllen gesucht haben.

Für diese Messungen genügt es durchaus nicht, wie wir uns überzeugt haben, zur Befestigung der Scala einen Holzpfahl ins Eis zu versenken und über Nacht festfrieren zu lassen, wie es bei allen früheren Beobachtungen geschehen ist, weil sich derselbe im Laufe des Tages so lockert, dass man ihn leicht um einige Millimeter verschieben, resp. neigen kann. Wir verfuhren deshalb folgendermassen: Ein Cylinder von hinreichend starkem Eisenblech, in der Mitte und unten durch einen starken Ring gegen etwaigen Druck gefestigt, 1 m lang, 20 cm im Durchmesser, trug geeignete, weiter unten zu beschreibende Vorrichtungen, um an ihm die Scalen befestigen und senkrecht stellen zu können. Dieser wurde in ein ins Eis gehacktes[1]) Loch bis zu drei Viertel seiner Länge versenkt, und in ihm eine Kältemischung (aus Eis und Kochsalz) während der Zeit der Beobachtung unterhalten. Um ihn möglichst vor der Einwirkung der Luftwärme und der Sonnenstrahlung zu schützen, wurde der aus dem Eise hervorragende Rand ganz mit kleinen Eisstücken umpackt, sodass er mitten in einem Eishügel stand, der selbst wieder zum Schutze gegen die Sonnenstrahlung mit Gletscherschlamm bedeckt war; oben trug der Cylinder einen Deckel mit erhabenem Rande, auf den gleichfalls Eisstücke gelegt wurden. Auf diese Weise gelang es uns, selbst ohne die Kältemischung zu erneuern, 12—14 Stunden lang eine Temperatur, die unter 0^0 lag, im Cylinder zu erhalten. Es sind hierdurch scheinbar einige Fehlerquellen geschaffen, deren Einfluss etwas genauer betrachtet werden soll.

1) Wir machten den Versuch, durch eine geeignete Vorrichtung ein passendes Loch ins Eis einzuschmelzen, doch nahmen wir davon wieder Abstand, weil der Apparat zu langsam functionirte.

Digitized by Google

Erstlich könnte der Einwand erhoben werden, dass durch die im Cylinder herrschende tiefe Temperatur die Structur des Gletschereises in der Umgebung des Signals verändert würde. Es liegt jedoch auf der Hand, dass bei der geringen Wärmeleitungsfähigkeit des Eises die Wirkungssphäre der durch die Kältemischung hervorgerufenen tiefen Temperatur nicht sehr gross sein kann. Es ist also in diesem Falle die Wirkung die gleiche, als ob man ein Signal ins Eis versenkt hätte, dessen Durchmesser um den der Zone, in welcher das Eis eine Temperatur unter Null Grad hat, vergrössert wäre.

Man könnte zweitens vermuthen, dass der Cylinder infolge seines immerhin beträchtlichen Eigengewichtes (ca. 15 kg) ins Eis einsänke, wie aus den Beobachtungen von Hrn. Pfaff über die Plasticität des Eises[1]) geschlossen werden könnte. Deshalb brachten wir an der Seite des Cylinders folgende Vorrichtung an. In zwei Stützen *a* und *b* (Taf. IV, Fig. 7) war freibeweglich (mit Selbstschmiervorrichtung bei *a* und *b*) der unten rechtwinklig gebogene Stab *c* befestigt, der an seinem unteren Ende einen schlechten Wärmeleiter *d* (ein dickes Holzbrettchen) trug. Das Loch im Eise wurde nun so angelegt, dass der Fuss dieser Vorrichtung (das Brettchen *d*) auf festes Eis zu stehen kam. Der geringe Zwischenraum zwischen Cylinder und Eis wurde mit Eisstückchen und Wasser angefüllt, die Kältemischung hineingethan, und 3—4 Minuten darauf war der Cylinder so fest eingefroren, dass man ihn selbst unter Anwendung von Gewalt weder herausreissen noch bewegen konnte. Wenn nun der Cylinder durch sein eigenes Gewicht einsänke, so würde sich der leichte Index, der, wie wir uns überzeugten, bereits ausserhalb der Wirkungssphäre der Kältemischung liegt, gegen den Cylinder und gegen den mit dem Cylinder verbundenen Maassstab *e* verschieben; es war jedoch nichts dergleichen zu bemerken. In der That ist auch ein merkliches Einsinken des Cylinders nicht zu erwarten, da derselbe nicht nur mit seinem Boden auf das Eis drückt, sondern mit seiner ganzen

1) Pfaff, Pogg. Ann. **155**, p. 169. 1875.

Digitized by Google

Mantelfläche angefroren am Eise haftet und von ihm gehalten wird.

Wir brauchen wohl kaum besonders hervorzuheben, dass wir die Kältemischung mit grosser Vorsicht ein- und ausfüllten, um das umgebende Eis nicht mit Salzlösung zu infiltriren.

Nachdem so ein Signalpfosten gewonnen war, der keine Eigenbewegungen ausführen konnte, kam es darauf an, an diesem die Scala genau vertical und horizontal zu befestigen. Dies konnte auf folgende Weise ausgeführt werden. Der Cylinder trug an seinem oberen Ende zwei untereinander befindliche, starke, lange Schrauben *g*, *h* (Taf. IV Fig. 7), auf welche das Brett, das die verticale Scala *AB* (Taf. IV Fig. 8) trug, gesteckt und vermittelst zweier Muttern festgeschraubt werden konnte. Um die Scala vertical stellen zu können, war das obere Loch *c* (für die Schraube *g*) (Taf. IV Fig. 7) länglich geschnitten, sodass das Brett um die Schraube *h* als Axe um einen gewissen Bogen gedreht werden konnte; das horizontale Scalenbrett *CD* (Taf. IV Fig. 8) war vermittelst einer starken Schraube und Mutter am verticalen befestigt. Damit die Scalen in ein und derselben verticalen Ebene lagen, und um zugleich einen gegen den Wind geschützten Raum für ein Loth zu gewinnen, trug das verticale Scalenbrett einen an drei Seiten geschlossenen rechteckigen Blechkasten (*AB* Taf. IV Fig. 8), welcher in der in der Figur angegebenen Weise an dem verticalen Brett befestigt war. Auf seiner Vorderseite war die Scala aufgeklebt; dem Kasten waren solche Dimensionen gegeben, dass er mit seinen schmalen Seiten das Brett gerade umschloss und mit seiner vorderen Fläche in derselben verticalen Ebene lag wie die horizontale Scala *CD*. Der längliche Ausschnitt bei der Schraube *a* erlaubte den Kasten beliebig vor- oder rückwärts zu neigen. Im Inneren dieses Kastens war das Loth angebracht, vermittelst dessen die auf der Vorderseite aufgeklebte Scala senkrecht gestellt werden konnte. Dies wurde in folgender Weise bewerkstelligt. Die Scala hatte die in der Figur angegebene Form, d. h. abwechselnd schwarze und weisse, 0,5 cm breite Felder,

Digitized by Google

die zu beiden Seiten einer Geraden, die wir kurz die Längslinie der Scala nennen wollen, lagen. In der Vorderwand des Blechkastens befanden sich zwei kreisförmige Oeffnungen $\gamma\,\delta$, deren Centren mit den Enden der Längslinie der Scala zusammenfielen; ihnen gegenüber befanden sich im Scalenbrett zwei kleinere Oeffnungen, die so angebracht waren, dass die Verbindungslinie der Centren je zwei gegenüberliegender Oeffnungen senkrecht zur Vorderfläche des Kastens, d. h. senkrecht zur Scala, standen. Die beiden Seitenwände des Kastens trugen ebenfalls je zwei Visiröffnungen $\alpha\alpha$, $\beta\beta$, die eine solche Lage hatten, dass die durch ihre Centren gelegte Ebene parallel der vorderen Fläche des Kastens war. Man sieht nun leicht, dass man auf diese Weise sehr genau (auf 5 Bogenminuten) die Scala in zwei zu einander senkrechten Ebenen vertical stellen kann. Die Längslinie der unteren horizontalen Scala wurde vermittelst eines vorher controlirten Winkelmaasses senkrecht zur verticalen gestellt. Ist das Fernrohr gegen die Horizontale geneigt, so erwächst daraus ein Fehler; derselbe war jedoch so klein, dass er vernachlässigt werden konnte. Ebenso konnte der Theilungsfehler der angewandten Scalen wegen seiner geringen Grösse unberücksichtigt bleiben.

Die Fehler, die von einer falschen oder nicht sicheren Aufstellung des Signals herrühren, sind im allgemeinen nicht so gross und nicht so schwer zu beseitigen und zu controliren, wie die, welche das Nichtfeststehen des Beobachtungsfernrohres verursacht. Wenn sich die Collimationslinie desselben z. B. nur um eine halbe Bogensecunde verlegt, so wird die Scala gegen das Fadenkreuz schon eine scheinbare Verschiebung erleiden, welche die zu beobachtende Grösse übersteigt. Man wird deshalb schon von vornherein das Beobachtungsfernrohr möglichst fest und geschützt vor störenden Einflüssen aufstellen; man muss aber ausserdem vermittelst einer sehr empfindlichen Methode das Feststehen desselben mit der erforderlichen Genauigkeit controliren können.

Die Erfüllung der ersteren Bedingung erfordert einen soliden Steinpfeiler für das Beobachtungsfernrohr, welcher zum Schutze gegen Sonne und Wind im Inneren eines kleinen

Digitized by Google

festen Observatoriums aufgestellt ist; ein einfaches Zelt hält weder Sonne noch Wind hinreichend ab. Wir hatten deshalb aus Stein eine geräumige Hütte aufführen lassen; nach dem Gletscher zu besass die Mauer derselben einen Einschnitt, der gewöhnlich mit Strohsäcken verstopft war und nur behufs der Beobachtung auf kurze Zeit so weit wie nöthig geöffnet wurde. Hierdurch sind unsere Beobachtungen allerdings auf eine einzige Linie quer über den Gletscher beschränkt, und da wir ferner nur ein Fernrohr von den nöthigen Dimensionen zur Verfügung hatten, so konnten wir zur Zeit immer nur einen Punkt auf dieser Linie beobachten.

Um das Feststehen des Beobachtungsfernrohres zu jeder Zeit controliren zu können, hat man bekanntlich verschiedene Methoden. Gewöhnlich bringt man an der Axe des Beobachtungsfernrohres ein zweites an, das auf eine feste Marke gerichtet wird, und aus dem Einstehen des letzteren schliesst man auf die unveränderte Lage des ersteren. Dies genügt jedoch in unserem Falle nicht, da wir uns durch Vorversuche an einem Theodolithen überzeugt haben, dass sich beide Fernrohre unabhängig von einander bewegen können; die Ursache hiervon liegt einestheils wohl in der ungleichen Ausdehnung der einzelnen Theile des Instrumentes durch die Wärme oder in Spannungen, die beim Festklemmen entstehen und sich nach und nach ausgleichen. Ausserdem wird die Schwere bei nicht vollkommener Aequilibrirung und Klemmung eine Hebung oder Senkung des Fernrohres bewirken, die bei Fernrohren von grossen Dimensionen, wie wir sie gebrauchten, ziemlich bedeutend, und beim Hauptrohr und Versicherungsrohr verschieden sein kann. Ausserdem genügt es offenbar nicht, als Versicherungsrohr ein Fernrohr von kleineren Dimensionen zu benutzen, das nach Art eines Suchers auf dem Beobachtungsfernrohr befestigt ist, da für beide dieselbe Vergrösserung und Schärfe gefordert werden muss.

Wir wählten deshalb folgende Methode. Wenn man zwei auf unendlich eingestellte Fernrohre mit den Objectiven gegen einander so aufstellt, dass ihre Collimationslinien nahezu in eine Gerade zusammenfallen, so kann man bekannt-

Digitized by Google

lich durch das Ocular des einen Fernrohres das Fadenkreuz des anderen sehen. Hat man nun ein Mittel, das Feststehen des einen Fernrohres zu controliren, so kann man am Einstehen oder an der Verschiebung der Fadenkreuze gegeneinander den Stand des anderen Fernrohres prüfen. Ein solches Mittel besitzt man in folgendem. Ein Fernrohr mit beleuchtetem Fadenkreuz, das senkrecht zu einer spiegelnden Fläche und auf unendlich eingestellt ist, liefert bekanntlich ein mit seinem Fadenkreuze coïncidirendes Bild desselben. Die Coïncidenz beider lässt sich mit grosser Genauigkeit feststellen; dieselbe ist nur abhängig von der Breite der Fäden des Fadenkreuzes und der Güte des Fernrohres und Spiegels. Benutzt man nun als Spiegel die Oberfläche ruhenden Quecksilbers, so kann man hierdurch der Collimationslinie eine feste, jederzeit controlirbare verticale Lage geben. Befindet sich unter dem Fernrohre fest verbunden mit ihm ein kleiner Spiegel, der unter 45° gegen die Verticale geneigt ist, so wird man vermittelst eines horizontal stehenden, auf unendlich eingestellten Fernrohres das Fadenkreuz des verticalen erblicken und die beiden Fadenkreuze zur Coïncidenz bringen können. Diese Methode hat ausser der Schärfe, mit der sich die Controle ausführen lässt, hauptsächlich den Vorzug, dass hier die Collimationslinie des Beobachtungsfernrohres selbst auf ihre unveränderte Lage geprüft wird, was bei Anwendung von Libellen oder von einem Versicherungsfernrohr nicht der Fall ist. Wir gaben dem Apparat folgende Einrichtung. Das sehr fest, schwer und solide montirte Beobachtungsfernrohr *A* (Taf. IV Fig. 9) (Focallänge 115,7 cm)[1]) wurde auf einem Steinpfeiler[2]) aufgestellt und auf die zu beobachtende Scala gerichtet. Das ebenfalls sehr solide montirte Fernrohr *B*, mit beleuchtbarem Fadenkreuze war senkrecht auf den Quecksilberhori-

1) Die Fernrohre waren uns gütigst vom Director des hiesigen physikalischen Institutes Hrn. Prof. Dr. Warburg und vom Director des hiesigen mathematischen Cabinets Hrn. Prof. Dr. Lindemann überlassen worden.

2) Das Feststehen desselben war durch zwei auf ihm befindliche Libellen controlirt.

Digitized by Google

zont gerichtet; unter dem Objectiv befand sich, fest mit ihm verbunden, ein Reflectionsprisma c, das durch die Schrauben $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ in jeder Richtung verstellbar war und festgeklemmt werden konnte. Weil man bei der Beobachtung der Scala und bei der Einstellung des verticalen Fernrohres an dem Spiegel vorbeisehen musste, so war es nöthig, denselben bei möglichst grosser Lichtstärke möglichst klein zu machen; ein Reflexionsprisma erfüllt bekanntlich diesen Zweck am besten. Hat das Fernrohr A eine gegen den Horizont geneigte Stellung, so kann man leicht das Prisma mit Hülfe der Schrauben γ, δ so stellen, dass das Fadenkreuz von B durch A gesehen werden kann, vorausgesetzt, dass der Winkel, den die Collimationslinien der beiden Fernrohre mit einander bilden, nicht kleiner wird, als das Doppelte des Grenzwinkels der totalen Reflexion (für das von uns gebrauchte Crownglasprisma ca. 82°). Für noch stärkere etwaige Neigungen hatten wir ein Flintglasprisma mit einem brechenden Winkel von 80° in Reserve. Die Störungen des Aplanatismus durch die schiefe Inciedenz sind hierbei, wie schon Hr. Listing gezeigt hat[1]), nicht erheblich. Da das Beobachtungsfernrohr A nicht auf unendlich, sondern auf die einige hundert Meter entfernte Scala eingestellt ist, so wird man das Fadenkreuz von B, weil B auf unendlich eingestellt ist, nicht scharf sehen können; deshalb ist an A noch ein seitliches Ocular A_1 angebracht, in das durch ein kleines, von aussen verstellbares Reflectionsprisma a ein Theil des vom Objectiv kommenden Strahlenbündels reflectirt wird. Man beobachtet nun durch das seitliche auf unendlich gestellte Ocular das Fadenkreuz von B und durch das gerade Ocular die Bewegung der Scala. Stehen die Fadenkreuze ein und coïncidirt das beleuchtete Fadenkreuz in B mit seinem Spiegelbilde, so kann man sicher sein, dass sich die Absehlinie des Beobachtungsfernrohres nicht um eine Grösse geändert hat, die der Genauigkeit gleich ist, mit der sich die Einstellung der Fadenkreuze aufeinander und des beleuchteten Fadenkreuzes auf sein Spiegelbild ausführen lässt.

1) Listing, Carl's Report. 7. p. 275. 1871.

Digitized by Google

Unter der Bedingung, dass die beiden Reflexionsprismen sich nicht unabhängig von ihren Fernrohren bewegen, wäre es leicht, bei einem etwaigen Abweichen der Fadenkreuze von einander die an der Scala gemachten Ablesungen zu corrigiren, ohne nöthig zu haben, die Beobachtungsreihe zu unterbrechen. Es zeigte sich jedoch gleich beim Beginne unserer Arbeit, dass diese Bedingung nicht erfüllt war; hierdurch waren wir gezwungen eine angefangene Beobachtungsreihe abzubrechen und den Apparat neu einzustellen, sobald wir eine Verlegung der Fadenkreuze gegeneinander bemerkten. Infolge dessen war die Controle für das Versicherungsfernrohr überflüssig. Wir schalteten deshalb bei unseren späteren Beobachtungen den Quecksilberhorizont und das seitliche Ocular aus, indem wir das verticale Fernrohr einfach als Collimator unter der Annahme benutzten, dass eine Verlegung der Collimationslinien ohne Störung der Coïncidenz der Fadenkreuze sehr unwahrscheinlich ist. Die specielleren Angaben über die hierdurch erreichte Genauigkeit der Controle werden wir weiter unten mittheilen, nachdem wir vorher gezeigt haben, auf welche Weise wir die dritte der oben geforderten Bedingungen, nämlich die Elimination der durch das Zittern des Bildes bei der Ablesung an der Scala hervorgerufenen Fehler annähernd zu erfüllen versucht haben.

Bekanntlich findet beim Visiren auf grössere Entfernungen ein die Genauigkeit der Ablesung sehr störendes Zittern des Bildes statt. Visirt man bei Temperaturen über 0° C. über Eis oder Schnee hinweg, so ist das Zittern allerdings geringer, weil sich das Eis nicht selbst erwärmt und folglich keine dunkeln Wärmestrahlen aussendet. Da jedoch unsere Visirlinie noch über einen Theil der Moräne hinweg ging, und der Gletscher selbst theilweise mit Schutt bedeckt war, so war das Zittern immerhin bedeutend genug, um die Unsicherheit einer einzelnen Ablesung grösser als die Grössen, die wir beobachten wollten, zu machen. Wir suchten diesen Fehler dadurch zu beseitigen, dass wir unsere Ablesungen an je zwei parallelen Fäden, und zwar an jeder Seite des Fadens bei den grössten, resp. kleinsten Vibrationsamplituden machten, indem wir von der wohl zulässigen Annahme aus-

Digitized by Google

gingen, dass die Grösse der Amplituden nach beiden Seiten hin die gleiche ist. Das Mittel aus den so erhaltenen Zahlen gibt dann den von uns für den Stand der Scala benutzten Werth, d. h. die Lage der Halbirungslinie des Fadenabstandes auf der Scala. Der mittlere Fehler, mit dem diese Grösse behaftet ist (Zielfehler) lässt sich auf folgende Weise finden. Aus den vielen hundert Ablesungen, die wir an jedem Signal machten, lässt sich mit grosser Genauigkeit der Abstand der Fäden sowie der mittlere Fehler desselben (ausgedrückt in Theilen der Scala für diese bestimmte Entfernung) ermitteln. Ist M_1 dieser mittlere zu fürchtende Fehler einer einzelnen Beobachtung des Abstandes der beiden Fäden für eine bestimmte Entfernung der Scala vom Fernrohr, so ist der mittlere Fehler für den Ort der Mitte je eines Fadens $m = M_1/\sqrt{2}$, und der mittlere Fehler für den Ort der Halbirungslinie des Abstandes der beiden Fäden $M_2 = \frac{1}{2}M_1$.[1])

Die folgende Tabelle gibt für die verschiedenen Entfernungen den gesuchten Zielfehler (d. h. den mittleren zu fürchtenden Fehler für die einzelne Beobachtung).

Sign.	Entfernung[2])	Mittlere Zielfehler für die	
		verticale Scala	horizontale Scala
I.	318 m	0,03 cm = 0,19″	0,04 cm = 0,26″
II.	312 „	0,03 „ = 0,20″	0,03 „ = 0,20″
III.	205 „	0,04 „ = 0,40″	0,04 „ = 0,40″
IV.	143 „	0,03 „ = 0,43″	0,03 „ = 0,43″

1) Sind nämlich m_1 und m_2 die vorläufig noch unbekannten Fehler der Grössen x_1 und x_2 (Werthe für die Mittellinie eines jeden Fadens), so ist der mittlere Fehler des Abstandes $(x_2 - x_1)$ der beiden Fäden:

$$M_1 = \sqrt{{m_1}^2 + {m_2}^2},$$

oder, da $m_1 = m_2 = m$ angenommen ist, und M_1 aus den Beobachtungen direct berechnet wird:

$$m_1 = m_2 = \frac{M_1}{\sqrt{2}}.$$

Da nun das Mittel aus den beiden Grössen x_1 und x_2 den Ort der Halbirungslinie des Abstandes der beiden Fäden angibt, so ist der mittlere Fehler desselben:

$$M_2 = \sqrt{2\left(\frac{m}{2}\right)^2} = \frac{M_1}{2}.$$

2) Aus dem beobachteten Abstande der Fäden wurde die Entfernung

Digitized by Google

Dass der Zielfehler mit abnehmender Entfernung nicht kleiner wird, sondern (in Bogensecunden ausgedrückt) sogar wächst, liegt daran, dass für die kürzeren Distanzen zwischen Fernrohr und Scala die Eintheilung der Scala in halbe Centimeter zu grob war. Um den Zielfehler noch kleiner zu machen, könnte man die Zahl der Fäden noch weiter vermehren. Es erschien uns jedoch dies einestheils nicht rathsam, weil dadurch die Zeit, welche man zu einer Beobachtung gebraucht, mehr verlängert wird, als dies bei den kurzen Intervallen zwischen zwei Ablesungen ($^1/_2$ Stunde) thunlich ist, und anderentheils hielten wir es für unnöthig, weil die Genauigkeit, mit der sich das Feststehen der Collimationslinse controliren liess, geringer war.

Die Methode, die wir hierbei anwandten, ist bereits oben beschrieben worden; wir verfuhren nun folgendermassen.

Um den Werth sogleich in Scalentheilen für die betreffende Entfernung zu haben, wurde diese Bestimmung jedesmal neu ausgeführt, wenn das Signal an einen anderen Punkt gesetzt war. In der Regel wurden die Fadenkreuze fünfmal hintereinander zur Coïncidenz gebracht und jedesmal zugleich der Stand der Fäden an den beiden Scalen notirt. Eine grössere Zahl von Beobachtungen war nicht wohl zulässig, weil diese fünf Einstellungen und Ablesungen circa eine halbe Stunde in Anspruch nahmen, und das Auge des Beobachters nach dieser Zeit ermüdet war. Die Grösse der Fortbewegung der Scala während der Beobachtung selbst wurde hierbei an den beobachteten Werthen in Rechnung gebracht. Die Zahlen der nachfolgenden Tabelle geben die Fehlergrössen direct in Scalentheilen für die betreffende Entfernung:

Signal	Für die Scala	
	vertical	horizontal
I.	0,11 cm	0,14 cm
II.	0,13 „	0,13 „
III.	0,17 „	0,13 „

der Scala vom Fernrohre, da es sich nur um eine angenäherte Messung handelte, in bekannter Weise berechnet (Genauigkeit 1%).

Digitized by Google

Diese Grösse setzt sich aus zwei anderen zusammen, nämlich erstens aus dem Zielfehler (der sich aus den fünf Beobachtungen berechnen lässt), und zweitens aus dem Fehler, der aus einer nicht genauen Coïncidenz der Mitten der beiden Fadenkreuze resultirt. Offenbar sind nun auch unsere Messungen der Bewegung des Gletschers selbst um die gleiche Grösse ungenau, nämlich um den Zielfehler und um eine Grösse, die von der Schärfe abhängt, mit der sich die Coïncidenz der Fadenkreuze beurtheilen lässt. Die Unsicherheit, die unseren Ablesungen (für die Messung der Bewegung) mithin anhaftet, ist im Mittel 1″, d. h. das Vierfache des Zielfehlers. Es kommt diese Vergrösserung daher, dass das Fadenkreuz des Versicherungsfernrohres, durch das Hauptrohr betrachtet, verhältnissmässig breit erschien. Eine directe Messung ergab in der That die Breite dieses Fadenkreuzes zu ca. 8″. Da sich die Axen der Fadenkreuze ungefähr auf ein Zehntel ihrer Breite genau aufeinander einstellen lassen, so beträgt allerdings der bei der Beurtheilung des Einstehens der Fadenkreuze mögliche Fehler 0,8″ und mithin der ganze Fehler 1,1″, wie ihn auch die directen Beobachtungen ergaben. Wir theilen nun noch zur Probe einige Tabellen mit, aus denen hervorgeht, dass die von uns beobachteten Bewegungen des Gletschers von einer Grösse sind, die innerhalb dieser soeben discutirten Fehlergrenzen liegen.

Scala I.[1])

Entfernung vom Fernrohre 318 m.
Entfernung vom Rande des Gletschers 260 m.

	Vertic. Beweg. cm	Horiz. Beweg. cm		Vertic. Beweg. cm	Horiz. Beweg. cm
Sept. 4:					
von 19h —m bis 19h 30m	±0,00	+0,13	von 21h 30m bis 22h —m	−0,08	+0,15
„ 19 30 „ 20 —	−0,03	+0,52	„ 22 — „ 22 30	−0,05	+0,17
„ 20 — „ 20 30	+0,08	+0,15	„ 22 30 „ 23 —	±0,00	+0,35
„ 20 30 „ 21 —	−0,18	+0,10	„ 23 — „ 23 30	±0,00	+0,10
„ 21 — „ 21 30[2])	—	—	„ 23 30 „ 24 —	−0,02	+0,20

1) Die Zeiten sind gerechnet von Mittag zu Mittag. + bezeichnet eine Abwärtsbewegung, − eine Aufwärtsbewegung.

2) Die Fadenkreuze schienen nicht mehr zu coïncidiren; deshalb neue Einstellung.

Digitized by Google

	Vertic. Beweg. cm	Horiz. Beweg. cm		Vertic. Beweg. cm	Horiz. Beweg. cm
Sept. 5:					
von 0^h —^{m} bis 0^h 30^m	±0,00	+0,15	von 2^h 30^m bis 3^h —^{m}	+0,13	+0,27
„ 0 30 „ 1 —	−0,03	+0,18	„ 3 — „ 3 30	+0,10	+0,20
„ 1 — „ 1 30	±0,00	+0,35	„ 3 30 „ 4 —	+0,10	+0,10
„ 1 30 „ 2 —[1]	—	—	„ 4 — „ 4 30	−0,23	+0,25
„ 2 — „ 2 30	+0,10	+0,23	„ 4 30 „ 5 —	+0,13	+0,13

Scala III.

Entfernung vom Fernrohre 205 m.
Entfernung vom Rande des Gletschers 147 m.

	Vertic. Beweg. cm	Horiz. Beweg. cm		Vertic. Beweg. cm	Horiz. Beweg. cm
Sept. 11:					
von 0^h —^{m} bis 0^h 30^m	+0,05	+0,12	von 3^h 30^m bis 4^h —^{m}	+0,02	+0,05
„ 0 30 „ 1 —	−0,05	+0,28	„ 4 — „ 4 30	−0,10	+0,23
„ 1 — „ 1 30	−0,05	+0,12	„ 4 30 „ 5 —	+0,13	+0,05
„ 1 30 „ 2 —	+0,05	+0,13	„ 5 — „ 5 30	+0,10	+0,12
„ 2 — „ 2 30[1]	—	—	„ 5 30 „ 6 —	−0,15	+0,15
„ 2 30 „ 3 —	+0,02	+0,05	„ 6 — „ 18 —	−0,15	+4,15
„ 3 — „ 3 30	−0,02	−0,07			

Diese aus unseren, 14 Tage lang ununterbrochen fortgesetzten Beobachtungen ausgehobenen Reihen zeigen zur Genüge, dass die vorliegende Methode — welche wir wenigstens mit den uns zu Gebote stehenden optischen Mitteln an die äusserste Grenze der bei derselben erreichbaren Genauigkeit geführt zu haben glauben — nicht ausreichte, die letztjährigen, so geringen Bewegungen des Morteratschgletschers mit absoluter Genauigkeit zu messen.

Das Resultat unserer Beobachtungen erscheint hiernach allerdings wesentlich negativ; wir möchten jedoch auf Folgendes aufmerksam machen. Wenn auch die oben gegebenen Zahlen um eine Grösse unsicher sind, die ihre eigene übersteigt, so ist damit doch nicht gesagt, dass die aus denselben berechneten Bewegungen des Eises auf Eigenbewegungen unseres Beobachtungsfernrohres zurückzuführen sind. Um

1) Die Fadenkreuze schienen nicht mehr zu coïncidiren; deshalb neue Einstellung.

Digitized by Google

uns nämlich ein ungefähres Urtheil über die Güte unserer Beobachtungen zu bilden, brachten wir an der gegenüberliegenden Felswand eine Scala und Laterne an und beobachteten dieselben während eines Zeitraums von 24 Stunden (am Tage die Scala und in der Nacht die Laterne). Am Tage war überhaupt keine Verlegung des Signals gegen das Fadenkreuz bemerkbar, während der Nacht liess sich allerdings eine äusserst schwache Verschiebung des Lichtpunktes im Sinne einer Senkung der Laterne (im ganzen noch keine Bogensecunde) wahrnehmen. Periodische Hebungen und Senkungen bemerkten wir weder bei Tage noch bei Nacht. Man wird also mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen dürfen, dass die von uns beobachteten Bewegungen den wirklichen im ganzen und grossen entsprechen werden, wenn auch ihre wahre Grösse eine andere ist.

Eine Discussion über die wahrscheinlich sehr complicirten Ursachen dieser sonderbaren Bewegungen anzustellen, halten wir bei dem dürftigen, bis jetzt vorliegenden Beobachtungsmaterial für verfrüht.

Freiburg i. B., Juli 1881.

IX. *Theorie der Drehung der Polarisationsebene; von E. Lommel.*

In den folgenden Zeilen gedenke ich zu zeigen, dass die Lichttheorie, welche ich in mehreren früheren Abhandlungen[1]) aufgestellt habe, die Drehung der Polarisationsebene, und zwar sowohl die magnetische als die natürliche, in sehr einfacher Weise erklärt. Jener Theorie liegen folgende Vorstellungen zu Grunde: 1) der zwischen den Körpermolecülen enthaltene Aether ist von derselben Beschaffenheit wie der freie Aether; insbesondere ist derselbe unzusammendrückbar; 2) zwischen Aether- und Körpertheilchen findet eine der

1) E. Lommel, Wied. Ann. **3.** p. 251 u. 339. 1878; **4.** p. 55. 1878.

Digitized by Google

Reibung analoge Wechselwirkung statt, welche ihrer relativen Geschwindigkeit proportional ist; 3) auf jedes Körpertheilchen wirken die ihm eigenthümlichen elastischen Kräfte, und 4) ein seiner Geschwindigkeit proportionaler Widerstand.

Dieser Widerstand, welchen man etwa durch die dem Molecül als integrirender Bestandtheil zugehörige Aetherhülle hervorgebracht denken kann, ist für ein Molecül von gewöhnlicher Beschaffenheit nach allen Richtungen hin der nämliche. Kreist aber um das Molecül ein electrischer Strom, oder ist dasselbe schraubenförmig gebaut, so muss dieser Widerstand nach verschiedenen Richtungen verschieden, und zwar für Bewegungen rechts herum ein anderer sein als für Bewegungen links herum.

Um die Gesetze der Wellenbewegung in Körpern von solcher Beschaffenheit darzustellen, ist es daher nur erforderlich, in den Bewegungsgleichungen der Molecüle das auf den molecularen Widerstand bezügliche Glied derart zu vervollständigen, dass es jene Verschiedenheit hinsichtlich rechts- und linksherum gehender Bewegungen zum Ausdruck bringt, während die Gleichungen für die Bewegung des Aethers ungeändert bleiben.

I. Die magnetische Drehung der Polarisationsebene.

Bezeichnen x, y, z die rechtwinkligen Coordinaten der gemeinschaftlichen Gleichgewichtslage der in demselben Volumenelemente enthaltenen Körpermasse m und Aethermasse μ, und x', y', z', ξ', η', ζ' ihre resp. Coordinaten nach eingetretener gegenseitiger Verschiebung, so gilt in einem isotropen, von magnetischen Kräften nicht beeinflussten Mittel für die Bewegung der Körpermasse m parallel der x-Axe die Gleichung:

$$m\frac{d^2(x'-x)}{dt^2} = -2km\frac{d(x'-x)}{dt} - mp^2(x'-x) - 2mv\left(\frac{d\xi'}{dt} - \frac{dx'}{dt}\right)$$

und für die Bewegung des Aethers nach derselben Richtung die Gleichung:

$$\mu\frac{d^2(x-\xi')}{dt^2} = \omega^2\left(\frac{d^2(x-\xi')}{dx^2} + \frac{d^2(x-\xi')}{dy^2} + \frac{d^2(x-\xi')}{dz^2}\right) + 2mv\left(\frac{d\xi'}{dt} - \frac{dx'}{dt}\right),$$

Digitized by Google

in welchen das mit der Constante ν multiplicirte Glied die Wechselwirkung zwischen Aether und Körpertheilchen, das mit k behaftete Glied den molecularen Widerstand ausdrückt. Analoge Gleichungen entsprechen den Bewegungen parallel der y- und z-Axe. Zu diesen sechs Gleichungen kommt noch hinzu die Bedingung für die Unzusammendrückbarkeit des Aethers:

$$\frac{d(x-\xi')}{dx} + \frac{d(y-\eta')}{dy} + \frac{d(z-\zeta')}{dz} = o,$$

welche fordert, dass die Aetherschwingungen in der Wellenebene oder transversal erfolgen.

Wählen wir die Normale der Wellenebene als z-Axe, so ist $z - \zeta = o$; die auf die z-Axe bezüglichen Bewegungsgleichungen sind alsdann von selbst erfüllt, und die noch übrigen, den beiden anderen Axen entsprechenden Gleichungen dienen zur Bestimmung der Verschiebungen als Functionen von z und t.

Werden nun durch eine zur Wellennormale (z-Axe) parallele magnetisirende Kraft Molecularströme inducirt (wie bei diamagnetischen Körpern) oder vorhandene Molecularströme gerichtet (wie bei magnetischen Körpern), so bewirken diese kleinen Stromkreise, deren Ebenen zur Wellenebene parallel sind, dass der nach der x-Axe gerichtete moleculare Widerstand nicht blos von der x-Componente, sondern auch von der y-Componente der Geschwindigkeit abhängig wird und sonach die Form:

$$-2km\frac{d(x'-x)}{dt} - 2\delta m\frac{d(y'-y)}{dt}$$

annimmt, wo 2δ ein von der Stärke der Molecularströme abhängiger Coëfficient ist; dasselbe gilt von dem nach der y-Axe gerichteten Widerstand, welcher, weil diese Kräfte durch eine beliebige Drehung um die z-Axe ungeändert bleiben, sich nothwendig in der Form:

$$-2km\frac{d(y'-y)}{dt} + 2\delta m\frac{d(x'-x)}{dt}$$ darstellt.

Bildet die Richtung der magnetisirenden Kraft mit der Fortpflanzungsrichtung der Welle, und sonach auch die Ebene der Molecularströme mit der Wellenebene einen Winkel α,

Digitized by Google

so kommt von jedem Strömchen nur die in die Wellenebene fallende Componente zur Wirkung, und man hat $2\delta\cos\alpha$ statt 2δ zu setzen. Dabei denken wir uns die Normale der Stromebene stets nach der Seite errichtet, von welcher aus gesehen der Strom in der Richtung des Uhrzeigers kreist.

Die Bewegungsgleichungen der Körpertheilchen (1) und des Aethers (2) ergeben sich daher wie folgt:

$$(1)\quad \begin{cases} m\,\dfrac{d^2(x'-x)}{dt^2} = -2km\,\dfrac{d(x'-x)}{dt} - 2\delta\cos\alpha\,.\,m\,\dfrac{d(y'-y)}{dt} \\ \qquad\qquad - mp^2(x'-x) - 2m\nu\left(\dfrac{d\xi'}{dt} - \dfrac{dx'}{dt}\right), \\ m\,\dfrac{d^2(y'-y)}{dt^2} = 2\delta\cos\alpha\,.\,m\,\dfrac{d(x'-x)}{dt} - 2km\,\dfrac{d(y'-y)}{dt} \\ \qquad\qquad - mp^2(y'-y) - 2m\nu\left(\dfrac{d\eta'}{dt} - \dfrac{dy'}{dt}\right). \end{cases}$$

$$(2)\quad \begin{cases} \mu\,\dfrac{d^2(x-\xi')}{dt^2} = \omega^2\,.\,\dfrac{d^2(x-\xi')}{dz^2} + 2m\nu\left(\dfrac{d\xi'}{dt} - \dfrac{dx'}{dt}\right), \\ \mu\,\dfrac{d^2(y-\eta')}{dt^2} = \omega^2\,.\,\dfrac{d^2(y-\eta')}{dz^2} + 2m\nu\left(\dfrac{d\eta'}{dt} - \dfrac{dy'}{dt}\right). \end{cases}$$

Man genügt diesen Gleichungen, indem man:

$$(3)\quad \begin{cases} x-\xi' = Al, \quad y-\eta' = Bl, \quad x'-x = Ll, \quad y'-y = Ml. \\ l = e^{-\left(K+\frac{q}{c}i\right)z+qit} \end{cases}$$

in sie einsetzt, und die Constanten A, B, L, M, ferner das Absorptionsvermögen K und die Fortpflanzungsgeschwindigkeit c in geeigneter Weise bestimmt. Die Grösse q, d. i. die mit 2π multiplicirte Schwingungszahl der fortgepflanzten Welle, ist als gegeben anzusehen.

Die Gleichungen (2) nehmen nach Substitution jener Werthe die folgende Gestalt an:

$$\mu q^2 + \omega^2\left(K + \frac{q}{c}i\right)^2 - 2m\nu q i\left(1 + \frac{L}{A}\right) = o,$$

$$\mu q^2 + \omega^2\left(K + \frac{q}{c}i\right)^2 - 2m\nu q i\left(1 + \frac{M}{B}\right) = o;$$

sie können gleichzeitig nur bestehen, wenn:

$$(4)\qquad \frac{L}{A} = \frac{M}{B} = \varrho$$

gesetzt wird und reduciren sich alsdann auf die einzige:

Digitized by Google

$$\mu q^2 + \omega^2 \left(K + \frac{q}{c} i \right)^2 - 2 m \nu q i (1 + \varrho) = o. \tag{5}$$

Aus den Gleichungen (1) dagegen erhält man nach Einsetzung der Werthe (3) die folgenden zwei Bedingungen:

$$\begin{cases} (p^2 - q^2 + 2(k - \nu) q i)\, L = -2\delta \cos\alpha . q i M + 2\nu q i A, \\ (p^2 - q^2 + 2(k - \nu) q i)\, M = \quad 2\delta \cos\alpha . q i L + 2\nu q i B. \end{cases} \tag{6}$$

Multiplicirt man die erste derselben mit B, die zweite mit A und zieht sie von einander ab unter Beachtung der Relation (4), so ergibt sich:

$$2\delta \cos\alpha . q i (AL + BM) = o, \qquad \text{oder:}$$

$$AL + BM = o. \tag{7}$$

Addirt man aber die Gleichungen (6), nachdem man die erste mit A, die zweite mit B multiplicirt hat, so erhält man mit Rücksicht auf (4) und (7):

$$A^2 + B^2 = o, \qquad \text{woraus:} \tag{8}$$

$$B = \pm A i \tag{8a}$$

und alsdann vermöge (7):

$$M = \pm L i \tag{7a}$$

folgt. Nach Einführung dieser Werthe liefert jede der Gleichungen (6):

$$\frac{L}{A} = \varrho = \frac{2\nu q i}{p^2 - q^2 + 2(k - \nu) q i \pm 2\delta \cos\alpha . q}, \tag{9}$$

folglich, wenn man:

$$\varrho = \sigma + \tau i \qquad \text{setzt:} \tag{10}$$

$$\begin{cases} \sigma = \dfrac{4\nu (k - \nu) q^2}{(p^2 - q^2 \pm 2\delta \cos\alpha . q)^2 + 4 (k - \nu)^2 q^2}, \\ \tau = \dfrac{2\nu q (p^2 - q^2 \pm 2\delta \cos\alpha . q)}{(p^2 - q^2 \pm 2\delta \cos\alpha . q)^2 + 4 (k - \nu)^2 q^2}. \end{cases} \tag{11}$$

Substituirt man nun $\varrho = \sigma + \tau i$ in die Gleichung (5), so zerfällt dieselbe durch Scheidung des Reellen vom Imaginären in die zwei Gleichungen:

$$\frac{1}{c^2} - \frac{K^2}{q^2} = \frac{\mu}{\omega^2} \left(1 + \frac{2 m \nu \tau}{\mu q} \right), \tag{12}$$

$$2 \cdot \frac{K}{q} \cdot \frac{1}{c} = \frac{\mu}{\omega^2} \cdot \frac{2 m \nu}{\mu q} (1 + \sigma), \tag{13}$$

aus welchen sich, wenn man der Kürze wegen:

Digitized by Google

$$1 + \frac{2m\nu\iota}{\mu q} = P \quad \text{und} \quad \frac{2m\nu}{\mu q}(1+\sigma) = Q$$

setzt, und $\omega/\sqrt{\mu}$ (die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes im freien Aether) = 1 annimmt, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit c und der Absorptionscoëfficient K wie folgt ergeben:

$$\frac{1}{c^2} = \tfrac{1}{2}(\sqrt{P^2+Q^2}+P), \tag{14}$$

$$\frac{K^2}{q^2} = \tfrac{1}{2}(\sqrt{P^2+Q^2}-P), \tag{15}$$

worin:

$$P = 1 + \frac{4m\nu^2}{\mu} \cdot \frac{p^2 - q^2 \pm 2\delta\cos\alpha\,.\,q}{(p^2-q^2\pm 2\delta\cos\alpha\,.\,q)^2 + 4(k-\nu)^2q^2}, \tag{16}$$

$$Q = \frac{2m\nu}{\mu q} \cdot \frac{(p^2-q^2\pm 2\delta\cos\alpha\,.\,q)^2 + 4k(k-\nu)\,q^2}{(p^2-q^2\pm 2\delta\cos\alpha\,.\,q)^2 + 4(k-\nu)^2q^2} \tag{17}$$

ist. Man erhält also, entsprechend dem doppelten Vorzeichen des mit δ behafteten Gliedes, zwei Werthe c' und c'' für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit, und zwei zugehörige Werthe K' und K'' für das Absorptionsvermögen.

Die gleichzeitigen Bewegungen der Aether- und der Körpertheilchen werden nun durch die reellen Theile der Ausdrücke (3) dargestellt. Bezeichnen wir zur Abkürzung die Verschiebungen der ersteren mit ξ_1 und η_1, die der letzteren mit x_1 und y_1, so erhalten wir für die Körpertheilchen, da $L = A\varrho$ ist:

$$(18')\quad \begin{cases} x'_1 = AR'e^{-K'z}\cos\left(qt - \frac{q}{c'}z + \psi'\right), \\ y'_1 = AR'e^{-K'z}\sin\left(qt - \frac{q}{c'}z + \psi'\right), \qquad \text{wo:} \\ R' = \dfrac{2\nu q}{\sqrt{(p^2-q^2+2\delta\cos\alpha\,.\,q)^2 + 4(k-\nu)^2q^2}}, \\ \operatorname{ctg}\psi' = \dfrac{2(k-\nu)q}{p^2-q^2+2\delta\cos\alpha\,.\,q} \qquad \text{ist, und:} \end{cases}$$

$$(18'')\quad \begin{cases} x''_1 = AR''e^{-K''z}\cos\left(qt - \frac{q}{c''}z + \psi''\right), \\ y''_1 = -AR''e^{-K''z}\sin\left(qt - \frac{q}{c''}z + \psi''\right), \qquad \text{mit:} \\ R'' = \dfrac{2\nu q}{\sqrt{(p^2-q^2-2\delta\cos\alpha\,.\,q)^2 + 4(k-\nu)^2q^2}}, \\ \operatorname{ctg}\psi'' = \dfrac{2(k-\nu)q}{p^2-q^2-2\delta\cos\alpha\,.\,q}. \end{cases}$$

Digitized by Google

Die Bewegungen der Aethertheilchen dagegen werden ausgedrückt durch die beiden Paare von Gleichungen:

$$1(9)\quad \begin{cases} \xi_1' = Ae^{-K'z}\cos\left(qt-\frac{q}{c'}z\right), & \eta_1' = \quad Ae^{-K'z}\sin\left(qt-\frac{q}{c'}z\right); \\ \xi_1'' = Ae^{-K''z}\cos\left(qt-\frac{q}{c''}z\right), & \eta_1'' = -Ae^{-K''z}\sin\left(qt-\frac{q}{c''}z\right), \end{cases}$$

welche ersichtlich zwei entgegengesetzt kreisförmig polarisirte Strahlen darstellen, die sich mit verschiedenen Geschwindigkeiten fortpflanzen und infolge verschiedener Absorption ungleiche Amplituden haben.

Nehmen wir an, die Absorption sei so gering, dass $K = o$ gesetzt werden darf, so vereinfachen sich vorstehende Gleichungen zu:

$$(20)\quad \begin{cases} \xi_1' = A\cos\left(qt-\frac{q}{c'}z\right), & \eta_1' = \quad A\sin\left(qt-\frac{q}{c'}z\right), \\ \xi_1'' = A\cos\left(qt-\frac{q}{c''}z\right), & \eta_1'' = -A\sin\left(qt-\frac{q}{c''}z\right), \end{cases}$$

und die Componenten der geradlinigen Schwingung, zu welchen sich die beiden kreisförmigen Bewegungen nach Durchlaufung des Weges z zusammensetzen sind:

$$(21)\quad \begin{cases} \xi_1' + \xi_1'' = 2A\cos\left(\frac{q}{c''}-\frac{q}{c'}\right)\frac{z}{2}\cdot\cos\left(qt-\left(\frac{q}{c'}+\frac{q}{c''}\right)\frac{z}{2}\right), \\ \eta_1' + \eta_1'' = 2A\sin\left(\frac{q}{c''}-\frac{q}{c'}\right)\frac{z}{2}\cdot\cos\left(qt-\left(\frac{q}{c'}+\frac{q}{c''}\right)\frac{z}{2}\right). \end{cases}$$

Bezeichnen wir mit Δ den Winkel, welchen diese Schwingung mit der ursprünglichen Schwingungsrichtung (bei $z = o$) bildet, so ist:

$$\operatorname{tg}\Delta = \frac{\eta_1' + \eta_1''}{\xi_1' + \xi_1''} = \operatorname{tg}\left(\frac{q}{c''}-\frac{q}{c'}\right)\frac{z}{2}.$$

Es hat demnach eine Drehung der Schwingungsebene stattgefunden im Betrage von:

$$(22)\qquad \Delta = \left(\frac{q}{c''}-\frac{q}{c'}\right)\frac{z}{2}.$$

Ist aber die Absorption so unbedeutend, dass K als verschwindend angesehen werden kann, so gilt dasselbe auch von Q, und hat man: $\frac{1}{c^2} = P$.

Digitized by Google

Entwickelt man nun $1/c'$ und $1/c''$ nach Potenzen der kleinen Grösse $2\delta\cos\alpha.q$, und die Coëfficienten der Entwickelung wiederum nach Potenzen von q^2, so findet man:

$$(23)\quad \begin{cases} \frac{1}{c''} = (A+Bq^2+Cq^4+\cdots)+\delta\cos\alpha.q\,(A'+B'q^2+C'q^4+\cdots) \\ \qquad\qquad + \delta^2\cos^2\alpha.q^2\,(A''+\cdots)+\cdots, \\ \frac{1}{c'} = (A+Bq^2+Cq^4+\cdots)-\delta\cos\alpha.q\,(A'+B'q^2+C'q^4+\cdots) \\ \qquad\qquad + \delta^2\cos^2\alpha.q^2\,(A''+\cdots)-\cdots, \end{cases}$$

folglich, wenn man die Glieder mit der dritten und höheren Potenzen von δ ausser Acht lässt:

$$\frac{q}{c''}-\frac{q}{c'} = 2\delta\cos\alpha\,(A'q^2+B'q^4+C'q^6+\cdots).$$

oder, da $q = 2\pi V/\lambda$ ist, wenn V die Fortpflanzungsgeschwindigkeit und λ die Wellenlänge im freien Aether bezeichnet:

$$\frac{q}{c''}-\frac{q}{c'} = 2\delta\cos\alpha\left(\frac{a}{\lambda^2}+\frac{b}{\lambda^4}+\frac{c}{\lambda^6}+\cdots\right).$$

Die Drehung der Schwingungsebene wird also durch den Ausdruck:

$$(24)\qquad \Delta = z\,\delta\cos\alpha\left(\frac{a}{\lambda^2}+\frac{b}{\lambda^4}+\frac{c}{\lambda^6}+\cdots\right)$$

dargestellt, welcher übereinstimmend mit der Erfahrung aussagt, dass die Drehung 1) der Dicke der vom Lichtstrahl durchlaufenen Schicht, 2) der Grösse der magnetisirenden Kraft, 3) dem Cosinus der Neigung dieser Kraft gegen die Fortpflanzungsrichtung des Strahls proportional ist, und dass sie endlich 4) mit abnehmender Wellenlänge wächst.

Aus der vorstehenden Entwickelung erhellt, dass die vier Constanten, welche in den Ausdrücken P und Q ausser der Grösse δ noch vorkommen, auch in der Formel für den Drehungswinkel auftreten müssen, und dass daher zur genauen Darstellung der Rotationsdispersion vier Glieder dieser Formel erforderlich sein würden. Behufs einer angenäherten Prüfung mag es jedoch genügen, die Formel mit nur zwei Constanten in der Gestalt:

$$(25)\qquad \Delta = \frac{a}{\lambda^2}+\frac{b}{\lambda^4}$$

Digitized by Google

mit den Beobachtungsresultaten zu vergleichen. Wir benutzen hierzu die Beobachtungen Verdet's[1]) am Schwefelkohlenstoff und Kreosot, indem wir mit Verdet die Drehungen für die Fraunhofer'sche Linie *E* gleich 1 setzen.

Tabelle I.

Schwefelkohlenstoff.

$\log a = 9{,}31005 - 10.$ $\log b = 8{,}30892 - 10.$

Fraunhofer'sche Linien	Drehung beobachtet	Drehung berechnet nach Formel					
		(25)	Diff.	(*M*)	Diff.	(*N*)	Diff.
C	0,592	0,585	+ 7	0,589	+3	0,943	−351
D	0,768	0,759	+ 9	0,760	+8	0,967	−199
E	1,000	1,000	0	1,000	0	1,000	0
F	1,234	1,230	+ 4	1,234	0	1,034	+200
G	1,704	1,692	+12	1,713	−9	1,091	+113

Tabelle II.

Kreosot.

$\log a = 9{,}28409 - 10.$ $\log b = 8{,}37358 - 10.$

Fraunhofer'sche Linien	Drehung beobachtet	Drehung berechnet nach Formel					
		(25)	Diff.	(*M*)	Diff.	(*N*)	Diff.
C	0,573	0,575	−2	0,617	− 44	0,976	−403
D	0,758	0,752	+6	0,780	− 22	0,993	−235
E	1,000	1,000	0	1,000	0	1,000	0
F	1,241	1,238	+3	1,210	+ 31	1,017	+224
G	1,723	1,723	0	1,603	+120	1,041	+682

Zur Vergleichung mit anderen Theorien sind in den Columnen *M* und *N* die Zahlenwerthe beigefügt, welche von Verdet nach den Formeln berechnet sind, die sich beziehungsweise aus den Theorien von Maxwell[2]) und Neumann[3]) ergeben. Obgleich sich die Maxwell'sche Formel beim Schwefelkohlenstoff den Beobachtungen etwas besser anschliesst als die unserige, so weicht sie andererseits beim

1) Verdet, Ann. de chim. et de phys. (3) **69.** p. 471. 1863.

2) Maxwell, Treatise on Electricity and Magnetism. **2.** p. 413. Oxford 1873.

3) Neumann, Die magnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes. Halle 1863.

Digitized by Google

Kreosot so beträchtlich davon ab, dass sie als unbrauchbar angesehen werden muss. Unsere Formel (25) dagegen gibt in beiden Fällen eine befriedigende Uebereinstimmung, und der unregelmässige Gang der Differenzen spricht ebenfalls zu ihren Gunsten.

II. Die natürliche Drehung der Polarisationsebene.

Sind die Molecüle eines Körpers schraubenförmig gebaut und sonach rechts herum anders beschaffen als links herum, so müssen, wenn die Axen der Schrauben unter sich parallel und senkrecht zur fortgepflanzten Wellenebene stehen, ganz in derselben Weise wie im vorigen Falle in den für die x- und y-Richtung geltenden Bewegungsgleichungen der Körpertheilchen beziehungsweise Glieder von der Form:

$$-2\delta m\frac{d(y'-y)}{dt} \quad \text{und} \quad +2\delta m\frac{d(x'-x)}{dt}$$

auftreten. Bildet die Schraubenaxe mit der Wellennormale einen Winkel α, so werden in der Wellenebene nur noch Bruchtheile dieser Glieder zur Geltung kommen, welche Null sind, wenn der Winkel α ein rechter ist, und ungeändert bleiben, wenn man der Schraubenaxe die entgegengesetzte Lage gibt. Um dieser Eigenthümlichkeit des schraubenförmigen Baues Rechnung zu tragen, nehmen wir an, dass diese Bruchtheile durch:

$$-2\delta\cos^2\alpha.m\frac{d(y'-y)}{dt} \quad \text{und} \quad +2\delta\cos^2\alpha.m\frac{d(x'-x)}{dt}$$

ausgedrückt werden.

Sind die Schraubenaxen der Molecüle zu je einem Drittheil nach drei zu einander senkrechten Richtungen geordnet, welche mit der Wellennormale resp. die Winkel α, β, γ bilden, so liefern die drei Molecülreihen zur x-Componente die Beiträge:

$$-2\delta\cos^2\alpha.m\frac{d(y'-y)}{dt}, \qquad -2\delta\cos^2\beta.m\frac{d(y'-y)}{dt},$$
$$-2\delta\cos^2\gamma.m\frac{d(y'-y)}{dt},$$

welche zusammengefasst wieder:

$$-2\delta m\frac{d(y'-y)}{dt}$$

Digitized by Google

geben. Eine solche Anordnung der Schraubenaxen würde stattfinden bei circular polarisirenden Krystallen des regulären Systems. Aber auch die vollkommen regellose Gruppirung der Molecüle in der Lösung eines activen Stoffs kann man durch jene Anordnung ersetzt denken.

In Körpern von der vorausgesetzten Beschaffenheit wird demnach die Fortpflanzung des Lichts durch folgende Gleichungen:

$$(1)\quad \begin{cases} m\frac{d^2(x'-x)}{dt^2} = -2km\frac{d(x'-x)}{dt} - 2\delta m\frac{d(y'-y)}{dt} \\ \qquad -mp^2(x'-x) - 2m\nu\left(\frac{d\xi'}{dt} - \frac{dx'}{dt}\right), \\ m\frac{d^2(y'-y)}{dt^2} = \quad 2\delta m\frac{d(x'-x)}{dt} - 2km\frac{d(y'-y)}{dt} \\ \qquad -mp^2(y'-y) - 2m\nu\left(\frac{d\eta'}{dt} - \frac{dy'}{dt}\right), \end{cases}$$

$$(2)\quad \begin{cases} \mu\frac{d^2(x-\xi')}{dt^2} = \omega^2\frac{d^2(x-\xi')}{dz^2} + 2m\nu\left(\frac{d\xi'}{dt} - \frac{dx'}{dt}\right) \\ \mu\frac{d^2(y-\eta')}{dt^2} = \omega^2\frac{d^2(y-\eta')}{dz^2} + 2m\nu\left(\frac{d\eta'}{dt} - \frac{dy'}{dt}\right) \end{cases}$$

dargestellt, deren Integration, genau wie im vorigen Abschnitt durchgeführt, Resultate liefert, welche sich von den dortigen nur dadurch unterscheiden, dass die Drehung:

$$\Delta = z\delta\left(\frac{a}{\lambda^2} + \frac{b}{\lambda^4} + \frac{c}{\lambda^6} + \cdots\right)$$

sowohl ihrem Betrage als ihrem Sinne nach ungeändert bleibt, nach welcher Richtung auch die Welle sich fortpflanzen mag. Da von Boltzmann [1]) bereits nachgewiesen wurde, dass die Formel:

$$\Delta = \frac{a}{\lambda^2} + \frac{b}{\lambda^4},$$

welche in ihrem ersten Gliede das angenähert gültige Biot'sche Gesetz darstellt, die natürliche Rotationsdispersion in sehr befriedigender Weise wiedergibt, so ist eine erneute Prüfung derselben nicht erforderlich.

1) Boltzmann, Pogg. Ann. Jubelbd. p. 128. 1874.

Digitized by Google

X. *Zu den Versuchen des Hrn. L. Graetz: „Ueber die Wärmeleitungsfähigkeit der Gase und ihre Abhängigkeit von der Temperatur“*[1]*; von A. Winkelmann.*

Hr. Graetz[2]) hat mit zwei Apparaten die Temperaturcoëfficienten der Wärmeleitung der Gase bestimmt und gelangt zu dem Resultat, dass für Luft der Temperaturcoëfficient nahezu gleich dem von der Clausius'schen Theorie geforderten, nämlich gleich 0,00183 sei.

Ich werde im Folgenden zeigen, dass dieses Resultat des Hrn. Graetz nur aus einer mangelhaften Berechnung der Beobachtungen hervorgegangen ist, und dass eine richtige Berechnung Werthe für die Coëfficienten liefert, die im Mittel gleich 0,0009 sind.

Hr. Graetz setzt voraus, dass die Abkühlungsgeschwindigkeit v proportional der Temperatur wächst, und erhält dann aus der Gleichung:

(1) $$\vartheta \cdot \log e = \frac{1}{\alpha} \cdot \log\left(\frac{1+\beta t}{1+\beta t_0} \cdot \frac{t_0}{t}\right)$$ den Werth von α.

Dieser Werth α stellt die Abkühlungsgeschwindigkeit dar und bezieht sich auf die Temperatur des Bades, also bei den Versuchen in niedriger Temperatur auf 0°. Der Werth von β gibt ein Maass für die Abhängigkeit der Abkühlungsgeschwindigkeit von der Temperatur.

Die Beobachtungen in der niedrigen Temperatur wurden so ausgeführt, dass in dem Intervalle von 60 bis 20° von 5 zu 5° die Abkühlungszeiten bestimmt wurden, während der Apparat in schmelzendem Eise stand. Bei der höheren Temperatur befand sich der Apparat in siedendem Wasser, und wurden die Beobachtungen in dem Intervall von 160 bis 120° ausgeführt. Aus diesen Beobachtungen wird dann α_0 und α_{100} nach der Gleichung (1) abgeleitet, nachdem β für jeden einzelnen Versuch besonders bestimmt ist.

Hr. Graetz hat erkannt, dass β sich nicht sehr genau aus den Beobachtungen berechnen lässt, es ist ihm aber ent-

1) In besonderem Druck erschienen. Juli 1881.

2) Graetz, Ueber die Wärmeleitungsfähigkeit der Gase; Habilitationsschrift. München 1881. Dieser Band. p. 232.

Digitized by Google

gangen, dass infolge dieser Unsicherheit auch α ungenau werden muss. Eine Unsicherheit von drei Proc. in der Bestimmung von α lässt aber die Bestimmung des Temperaturcoëfficienten mit irgend genügender Genauigkeit gar nicht zu.

Es ist nämlich: $$\frac{k_{100}}{k_0} = \frac{C_{100}}{C_0} \frac{\alpha_{100} - \alpha_{s_{100}}}{\alpha_0 - \alpha_{s_0}} \qquad (2)$$

Nach dieser Gleichung findet Hr. Graetz beim App. I:

$$\frac{k_{100}}{k_0} = 1{,}174 \text{ oder } \gamma = 0{,}00174.$$

Nimmt man statt 0,006 393 für α_{100} den Werth 0,006 601, so findet man: $$\frac{k_{100}}{k_0} = 1{,}265 \text{ oder } \gamma = 0{,}00265.$$

Dass dieser Werth 0,006 601, welcher etwa um drei Proc. grösser ist als der Graetz'sche, die Beobachtungen des Hrn. Graetz ebenso gut wiedergibt, wie sein eigener Werth, lässt sich leicht zeigen.

Hr. Graetz hat zwei Reihen[1]) mitgetheilt, in denen die Beobachtungszeiten vollständig bis auf die erste übereinstimmen; in der ersten Reihe steht die Zeit 11, während in der zweiten Reihe die Zeit 12 steht. Man kann daher beide Reihen zusammenfassen und die erste Zeitbeobachtung gleich 11,5 setzen. Man erhält dann:

	ϑ				
t	beob.	ber. v. Gr.	Diff.	ber. v. W.	Diff.
163,6	0	—	—	—	—
158,7	11,5	11,3	+0,2	11,4	−0,1
153,8	24	23,7	+0,3	23,8	+0,2
148,8	38	37,6	+0,4	37,8	−0,2
143,9	53	52,9	+0,1	53,1	−0,1
138,9	71	70,5	+0,5	70,6	+0,4
134,0	90	90,2	−0,2	90,2	−0,2
129,0	114	113,7	+0,3	113,5	+0,5
124,0	141	142,0	−1,0	141,4	−0,4

Den berechneten Werthen liegen die Constanten:

	von Graetz	von Winkelmann[2])
α_{100}	= 0,006 393	0,006 601
β	= 0,001 8	0,001 1

zu Grunde.

1) l. c. p. 246.

2) Früher hatte ich für β 0,0010 gesetzt; mit dem obigen Werthe 0,0011 wird die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung noch grösser.

Digitized by Google

Aus dieser Darlegung folgt, dass der Werth $\gamma = 0{,}00265$ ebenso gut mit den Beobachtungen des App. I übereinstimmt, wie der Werth 0,00174, den Hr. Graetz angibt.

Nun bestimmt sich aber γ nach der Gleichung (2) aus vier Werthen von α; schon eine Aenderung an einem Werthe von α hat, wie oben gezeigt, zur Folge, dass γ um fast 50 Proc. zunimmt; diese Aenderung könnte man noch wachsen lassen, wenn man versuchen wollte, auch für die weiteren α andere Werthe, welche mit den Beobachtungen stimmen, einzuführen. Ferner wäre es leicht, für γ bedeutend kleinere Werthe, als Hr. Graetz angibt, zu erhalten, sodass man für γ alle Werthe darstellen könnte, die zwischen 0,0010 und 0,0030 liegen.

Hieraus geht hervor, dass, wenn man nach der Methode des Hrn. Graetz die Versuche berechnet, dieselben keine Beweiskraft besitzen.

Ich habe mich bisher auf die Besprechung der Versuche mit dem App. I beschränkt. In Hinsicht des App. II verhält sich die Sache aber ganz ebenso.

Ich will hier keine neue Rechnung ausführen, sondern an den Rechnungsresultaten des Hrn. Graetz selbst zeigen, wie gross die Unsicherheit in der Bestimmung der Abkühlungsgeschwindigkeit ist. In der höheren Temperatur finden sich beim App. II folgende Beobachtungen bei den Versuchen mit Kohlensäure[1]):

	Versuch Nr. 1	Versuch Nr. 2
t	ϑ	
161,7	0	0
156,6	11,5	12
151,5	25	26
146,4	39,5	40,5
141,3	55,5	58
136,3	74	76
131,2	97	99
126,2	122	124
121,2	154	157
Druck der Luft	70 mm	10 mm
α	0,005 595	0,005 891 5
β	0,005 25	0,003 34

1) l. c. p. 251.

Digitized by Google

Die vorstehenden Versuchsreihen werden in Verbindung mit einer dritten dazu verwerthet, die Wärmeleitung der Kohlensäure bei 100° zu bestimmen. Die erste Versuchsreihe bezieht sich auf die Temperatur 99,2°, die zweite auf 99,35° des Bades, wie eine kurze Rechnung ergibt. Diese Temperaturdifferenz von 0,15° hat auf die Abkühlungsgeschwindigkeit einen Einfluss von etwa 0,5 Proc. Vergleicht man die entsprechenden Zeitbeobachtungen der beiden Versuche, so liefert der erste Versuch ausnahmslos die kleineren Werthe, und zwar um etwa 2,5 Proc. Hieraus folgt, dass der erste Versuch die grössere Abkühlungsgeschwindigkeit ergeben muss, wenn die Berechnung richtig ausgeführt wird, und zwar um etwa zwei Proc. Statt dessen findet Hr. Graetz nach seiner Berechnung die Abkühlungsgeschwindigkeit α beim ersten Versuche um mehr als fünf Proc. kleiner als beim zweiten Versuche. Die Unsicherheit in der Bestimmung der Abkühlungsgeschwindigkeit beträgt daher nach der Berechnung des Hrn. Graetz selbst sieben Procent.

Wie kommt es, dass die Berechnung des Hrn. Graetz nothwendig eine so grosse Unbestimmtheit für den Werth von γ herbeiführt, sodass eine sichere Bestimmung gar nicht ausführbar ist. Der Grund liegt darin, dass die massgebende Grösse α_0 oder α_{100}, welche von Hrn. Graetz berechnet wird, gar nicht in dem Rahmen der Beobachtungen liegt. Wenn man die Abkühlungsgeschwindigkeit im schmelzenden Eise für das Intervall t_0 und t_1 beobachtet, so bezieht sich dieselbe auf die Temperatur $(t_0 + t_1)/4$, wie ich früher[1]) unter der Voraussetzung nachgewiesen habe, dass die Abkühlungsgeschwindigkeit der Temperatur proportional wächst. Die erste Beobachtung des Hrn. Graetz in dem Intervall von 60 bis 55° bezieht sich daher auf $(60 + 55)/4 = 29°$; die letzte Beobachtung in dem Intervall von 60 bis 20° auf $(60 + 20)/4 = 20°$. Der Temperaturcoëfficient β ist also aus einem kleinen Intervall abzuleiten und daher unsicher. Diese Unsicherheit überträgt sich auf α in um so stärkerem Maasse,

1) Winkelmann, Pogg. Ann. **157.** p. 514. 1876.

Digitized by Google

je weiter die Temperatur, auf welche sich α bezieht, von dem Beobachtungsintervall 20 bis 29° entfernt ist.

Ein richtiges Resultat erhält man, wenn man nach der Formel:

$$\alpha . \log e = \frac{1}{\vartheta} \cdot \left(\frac{t_0}{t} \right)$$

den Werth $\alpha . \log e$ für jedes ϑ berechnet und die so gewonnenen Werthe zu einem Mittelwerthe vereinigt. Die Werthe $\alpha . \log e$ nehmen mit wachsender Zeit ab, da die Abkühlungsgeschwindigkeit mit abnehmender Temperatur selbst abnimmt. Die Abhängigkeit der letzteren von der Temperatur ist für die Strahlung allein eine andere, als bei den Versuchen, in welcher Leitung und Strahlung zusammen auftreten. Trotzdem beziehen sich die Mittelwerthe der beiden Abkühlungsgeschwindigkeiten auf die gleiche Temperatur, wenn beide mal für dasselbe Temperaturintervall beobachtet ist, und wenn ferner die Annahme gemacht wird, dass in beiden Fällen die Abkühlungsgeschwindigkeit für das kleine Intervall der Temperatur proportional wächst. Es folgt dies aus der Betrachtung, welche ich früher[1]) angestellt habe; dort ist auch die Mitteltemperatur angegeben, auf welche sich der Mittelwerth der Abkühlungsgeschwindigkeiten bezieht.

Ich stelle im Folgenden die Mittelwerthe zusammen, welche sich aus den Versuchen des Hrn. Graetz ergeben, wenn man die Werthe für die kleinste Zeit als zu ungenau unberücksichtigt lässt.

Apparat I.

	Mittelwerth von $\alpha \log e$	Temperatur, auf welche sich der Mittelwerth bezieht	Temperatur des Bades[2])	Druck der Luft in mm
Strahlung	0,000 842 5	24,98	0	0
„	0,001 942	125,65	100,05	0
Leitung der Luft + Strahlung	0,001 801	24,98	0	19
	0,001 778	„	0	9
	0,003 017	125,63	100,0	33 und 9

1) Winkelmann, Pogg. Ann. **157.** p. 514. 1876.

2) Die Temperaturen des Bades sind beim siedenden Wasser von Hrn. Graetz nicht angegeben; die oben mitgetheilten Werthe sind aus den von Hrn. Graetz berechneten Zeiten abgeleitet.

Digitized by Google

Apparat II.

	Mittelwerth von $a \log e$	Temperatur, auf welche sich der Mittelwerth bezieht	Temperatur des Bades	Druck der Luft in mm
Strahlung	0,000 958	24,03	0	0
„	0,002 209	124,39	99,80	0
Leitung der Luft + Strahlung	0,002 067	24,03	0	35
	0,002 084	„	0	5
	0,003 371	124,27	99,55	100
	0,003 323	124,24	99,5	35
	0,003 284	124,24	99,5	5

Mit Hülfe dieser Werthe erhält man für den Coëfficienten der Wärmeleitung der Luft:

γ aus Apparat I 0,00159 } Mittel 0,00088.
„ „ „ II 0,00017 }

Die beiden Werthe der Temperaturcoëfficienten, wie sie die richtige Berechnung der Versuche ergibt[1]), stehen bei beiden Apparaten im Verhältniss von 9 zu 1; der Mittelwerth beider ist 0,00088, während die Theorie von Clausius den Werth 0,00183 fordert. Hr. Graetz hatte infolge mangelhafter Berechnung gefunden für App. I 0,00174 und für App. II 0,00200.

Der absolute Werth für die Wärmeleitungsfähigkeit der Luft wird gegenüber dem von Hrn. Graetz gefundenen ebenfalls modificirt:

Apparat I liefert 0,000 046 44 bei 24,98°
4445 „ 0°
Apparat II liefert 5025 „ 24,03°
4817 „ 0°

Die Reduction auf 0° ist unter der Voraussetzung vorgenommen, dass der Temperaturcoëfficient der Wärmeleitung gleich 0,0018 sei.

Hr. Graetz hatte gefunden beim Apparat I 0,000 048 44
„ „ II 48 31

1) Rechnet man nach der Methode, welche ich (Wied. Ann. **11.** p. 480. 1880) angegeben habe, bei welcher die etwaigen Fehler in den Beobachtungen der kleinen Zeiten einen geringen Einfluss haben, so erhält man fast dasselbe Resultat wie oben. Für die spätere Schlussfolgerung ist die kleine Aenderung ohne Bedeutung.

Digitized by Google

Das Resultat der Berechnung ist folgendes: Die Temperaturcoëfficienten, welche die beiden Apparate für die Wärmeleitung der Luft liefern, gehen so weit auseinander, dass weder dem Mittelwerthe noch einem einzelnen Werthe eine entscheidende Bedeutung beizulegen ist.

Auf die Bemerkungen des Hrn. Graetz, welche den Grund der Differenzen zwischen unseren Beobachtungen angeben sollen, will ich hier nicht eingehen. Nur darf ich einen Punkt nicht unberührt lassen. H. Graetz sagt[1]): „Die Winkelmann'schen Beobachtungen geben nicht die richtigen absoluten Werthe von k für 0° (resp. 7,5°). Berechnet man diese Werthe nach der Formel:

$$k_{7,5} = \frac{(r_2 - r_1) \cdot C}{4\pi r_1 r_2} (v - s)_{7,5},$$

wo alle auf der rechten Seite stehenden Grössen von Winkelmann angegeben sind, so erhält man:

aus Apparat I $k_{7,5} = 0{,}000\,060\,47$
aus Apparat III $k_{7,5} = 0{,}000\,058\,95$

während Winkelmann selbst früher gefunden hatte:

$$k_{7,5} = 0{,}000\,052\,5,$$

und der richtige Werth ist $k_{7,5} = 0{,}000\,049$, also eine Differenz von 18%. Sind aber die absoluten Werthe von k nicht richtig, so hat man gar keine Schätzung über die Genauigkeit der Temperaturcoëfficienten."

Hier waltet ein merkwürdiges Missverständniss von Seiten des Hrn. Graetz ob. Dieselbe Formel, welche Hr. Graetz anwendet, um $k_{7,5}$ zu berechnen, habe ich[2]) benutzt, um r_2 (ich nannte diese Grösse damals R) zu ermitteln. Es ist nämlich r_2 nicht direct gemessen, sondern es ist in die obige Formel der richtige Werth $k_{7,5} = 0{,}000\,052\,5$ eingesetzt und dann r_2 berechnet. Hätte Hr. Graetz zusammengehörige Werthe für r_2 und C in die Formel eingesetzt, so hätte er selbstverständlich genau den Werth 0,000 052 5 wieder finden müssen. Es ist dies aber von Hrn. Graetz nicht geschehen.

1) l. c. p. 256.
2) A. Winkelmann, Pogg. Ann. **157.** p. 541. 1876.

Digitized by Google

Als ich die Berechnung von r_2 ausführte, war mir der Wasserwerth C nur annähernd bekannt, da auf das Gewicht des Glases keine Rücksicht genommen werden konnte; mit diesem Näherungswerth wurde dann r_2 von mir unter Zuhülfenahme von $k_{7,5} = 0{,}000\,052\,5$ berechnet. Später habe ich zum Zweck einer weiteren Untersuchung[1]) die Apparate zertrümmert und die Wasserwerthe genau bestimmt. Diesen neuen Wasserwerthen entsprechend hätten dann auch die Werthe für die Radien geändert werden müssen. Hr. Graetz hat nun mit den neuen Wasserwerthen und mit den nicht dazu gehörigen alten Werthen der Radien die Rechnung für $k_{7,5}$ ausgeführt. Dass er dabei nicht den Werth $0{,}000\,052\,5$ für die Wärmeleitung der Luft wiederfand, ist selbstverständlich und beweist nichts gegen meine Versuche.

Obwohl durch die Versuche des Hrn. Graetz meine früher gefundenen Resultate nicht widerlegt sind, halte ich den Werth 0,00275 als den Temperaturcoëfficienten der Wärmeleitung der Luft nicht mehr für sicher. Seit längerer Zeit mit neuen Versuchen über die Wärmeleitung beschäftigt, haben die neuerdings gewonnenen Resultate mich an dem früher aufgestellten Werthe zweifeln lassen. Indessen ist es mir bisher noch nicht gelungen, ein sicher entscheidendes Resultat zu erzielen, und habe ich mehr und mehr die Ansicht gewonnen, dass sich dieses erst wird erreichen lassen, wenn das Quecksilber und auch theilweise das Glas bei den Versuchen vermieden werden kann.

Hohenheim, Juli 1881.

XI. *Ueber die Wärmeleitungsfähigkeit der Gase. Erwiderung auf die Bemerkungen des Hrn. Winkelmann; von L. Graetz.*

Hr. Winkelmann hat gegen meine Arbeit: Ueber die Wärmeleitungsfähigkeit der Gase einige Einwände erhoben, die meine Behauptungen nicht widerlegen. — Er macht zuerst auf die Unsicherheit in der Bestimmung des Correc-

1) A. Winkelmann, Wied. Ann. 1. p. 63. 1877.

Digitized by Google

tionsfactors β aufmerksam, die ich selbst auch betont hatte, und glaubt durch eine andere Annahme für β in einer Beobachtungsreihe, statt des Werthes 0,00174, den ich für den Temperaturcoëfficienten der Wärmeleitung γ bestimmt hatte, den Werth 0,00265 aus meinen Beobachtungen berechnen zu können. Auf Grund dieses Beispiels behauptet er, dass nach meiner Berechnungsweise sich für γ alle Werthe zwischen 0,0010 und 0,0030 darstellen lassen. Hierbei hat aber Hr. Winkelmann übersehen, dass die β und γ in einer nothwendigen Beziehung zu einander stehen müssen, durch welche sein Beispiel und sein Schluss unrichtig werden. Es ist 2β ein Maass für die Zunahme der Abkühlungsgeschwindigkeit mit der Temperatur. Da nun in den Versuchen die Abkühlung sowohl durch Wärmeleitung als durch Strahlung vor sich geht, so muss 2β jedenfalls $> \gamma$ sein, und da die Strahlung viel rascher mit der Temperatur wächst, als die Leitung, so ist eine nothwendige Bedingung für die β, dass 2β erheblich $> \gamma$ ist. Dies ist Hrn. Winkelmann entgangen. Deshalb ist das Beispiel, welches er anführt, ohne Belang, denn in diesem ist $2\beta < \gamma$, und seine oben angeführte Behauptung muss dahin modificirt werden, dass für γ sich die Werthe zwischen 0,0010 und 0,0018 darstellen lassen. Dies stimmt aber mit dem überein, was ich selbst wiederholt in der Arbeit ausgesprochen habe (z. B. p. 25), dass der von mir bestimmte Werth von γ (0,0018) der grösste ist, der sich aus den Beobachtungen entnehmen lässt. Um bei der in diesen Grenzen immerhin vorhandenen Unsicherheit von β wenigstens keine Willkürlichkeit in die Rechnung hineinzutragen, habe ich die β nicht durch Probiren bestimmt, sondern habe nach der auf p. 11 angeführten Formel einige β berechnet und das Mittel genommen. Aus diesem Grunde habe ich auch zuweilen etwas grössere Differenzen stehen lassen, wie die, welche Hr. Winkelmann auf p. 537 urgirt, und die mir natürlich auch auffiel. Da zur Berechnung von α doch immer mehrere Beobachtungsreihen dienten, so machen solche Differenzen im Gesammtresultat nicht viel aus.

Hr. Winkelmann berechnet dann meine Beobachtungen nach der von ihm angegebenen Formel und findet

Digitized by Google

ebenfalls Werthe für γ, die kleiner sind als 0,0018, die aber bei beiden Apparaten ausserordentlich weit auseinander gehen. Diese grosse Differenz verliert aber viel von ihrer Bedeutung, wenn man bedenkt, dass sie durch einen Fehler von $3-4\,\%$ in einer der vier zur Berechnung dienenden Zahlen verschwindet. Es kann die Differenz in der Winkelmann'schen Berechnungsweise liegen, deren Genauigkeit sich nicht leicht bestimmen lässt. Es scheinen jedoch in der That die Beobachtungen am App. II abweichende Resultate zu geben. Dies kann nur daher rühren, dass bei diesem Apparat die Beobachtungen gleich nach dem Auspumpen angestellt wurden, wobei die Luft möglicherweise noch in Bewegung war. Dadurch werden die isothermen Flächen verzerrt und die Wärmeleitung erscheint zu gross, der Temperaturcoëfficient zu klein. Bei dem App. I war diese mögliche Fehlerquelle vermieden, sodass aus diesen Beobachtungen mit Sicherheit folgt, dass γ höchstens $=0{,}0018$ ist, was durch die inzwischen veröffentlichten vorläufigen Versuche von Christiansen[1]) bestätigt wird.

Das Missverständniss seiner Angabe, das mir Hr. Winkelmann zum Schluss nachweist, habe ich leider begangen. Allerdings hat Hr. Winkelmann r_2 zuerst nicht direct bestimmt, weil er seine Apparate nicht zerschneiden wollte, sondern indirect berechnet. Da er jedoch später die Apparate doch zerschnitten hatte, wodurch eine Messung von r_2 ohne Mühe ausführbar war, so glaubte ich annehmen zu müssen, dass er die r_2 im wesentlichen so gefunden hatte, wie er sie angegeben. Ich konnte mir nicht denken, dass Hr. Winkelmann diese Gelegenheit, seine Bestimmungen auf so einfache Weise zu controliren, sich hätte entgehen lassen.

München, Sept. 1881.

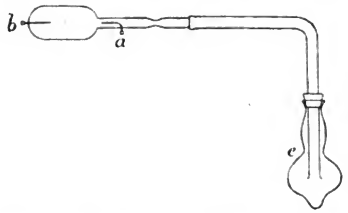
XII. *Ueber electrische Entladungen; von Heinrich Hellmann in Riga.*

Hr. Dr. Eugen Goldstein[2]) stellt den Satz auf: „Wie das Kathodenlicht breitet auch das positive Licht mit wach-

1) Christiansen, Wied. Ann. **14.** p. 29. 1881.
2) E. Goldstein, Berl. Monatsber. p. 113. 1881.

sender Gasverdünnung sich in gerader Richtung so weit aus, als die Raumverhältnisse des Entladungsgefässes es gestatten; es erfüllt jeden Raum, der in der Richtung seiner Strahlen, ohne eine feste Wand schneiden zu müssen, erreicht werden kann, auch wenn der Weg zu diesem Raume und bis zu seiner Begrenzung abweicht von dem kürzesten Wege nach der Anode.“ — In der betreffenden Abhandlung ist aber scheinbar nur von Räumen die Rede, die auf der Strecke zwischen Anode und Kathode liegen, sodass ein Experiment, welches darthut, dass die Anodenstrahlen sich auch (wie die Kathodenstrahlen) in der der Verbindungslinie von Anode und Kathode entgegengesetzten Richtung fortpflanzen, vielleicht einiges Interesse bieten dürfe.

Das Entladungsgefäss war ein kurzer Glascylinder von 6 cm Länge und 3 cm Breite, mit beiderseits abgerundeten Kuppen, deren eine in ein Glasrohr von 1 cm Durchmesser auslief, in welchem die Anode *a* sich befand, und welches in die mit einmaliger Biegung zum Trockengefäss *e* führende Röhre der Luftpumpe eingekittet war. In der entgegengesetzten Kuppe stand die Kathode *b*. Alle Electroden waren aus Platindraht. Die Füllung war Luft. Das hellbläuliche Anodenlicht pflanzte sich von *a* aus nach der Seite der Luftpumpe hin fort und war selbst bei heller Lampenbeleuchtung bis in das Trockengefäss hinein (auf einem Wege von 50 cm von *a* aus gerechnet) zu verfolgen. Es endete erst dort, wo das Rohr nahe dem Boden des weiten Trockengefässes mündete. An der Biegungsstelle war Phosphorescenzlicht, auch bei verdunkeltem Zimmer, nicht wahrzunehmen, während die Wände um die Kathode hellgrün phosphorescirten. Wurde der Strom umgeschaltet (sodass *a* Kathode wurde), so verschwand die Lichterscheinung zwischen *a* und der Pumpe, und das Rohr um *a* herum zeigte helles Phosphorescenzlicht.



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

THE ASTOR LIBRARY NY

Digitized by Google

Digitized by Google

1881. ANNALEN № 12.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND XIV.

I. *Ueber die Interferenzerscheinungen dünner Blättchen mit besonderer Rücksicht auf die Theorie der Newton'schen Ringe;* von *W. Feussner.*

Es bestehen bemerkenswerthe Verschiedenheiten bei den nicht von einer Beugung des Lichtes abhängigen Interferenzerscheinungen, je nachdem die zusammenwirkenden Strahlenbündel von vornherein getrennt in verschiedener Richtung von der Lichtquelle ausgehen oder durch Zerlegung eines und desselben Bündels gewonnen werden. Der erstere Fall tritt z. B. ein bei den Erscheinungen, welche die Fresnel'schen Spiegel, das Doppelprisma, die Billet'schen Halblinsen und ähnliche Apparate liefern, der zweite bei den Interferenzen dünner Blättchen (mit dem speciellen Falle der Newton'schen Ringe), den Brewster'schen Interferenzerscheinungen, welche Jamin zur Construction seines Interferentialrefractors benutzte, und anderen, wie sie z. B. Jamin und Mascart[1]) besprochen haben. Die letztere Classe, die ich des angegebenen charakteristischen Umstandes wegen unter dem Namen „Interferenzen getheilten Lichts", oder kürzer „Theilungsinterferenzen" zusammenfassen will, hat für die meisten Arten der experimentellen Benutzung wesentliche Vorzüge vor der ersten. Während nämlich bei dieser eine punktförmige oder geradlinige Lichtquelle erforderlich ist, werden die Interferenzen des getheilten Lichtes von beliebig ausgedehnten Lichtquellen erzeugt, die Streifen der niedrigsten Ordnungen erscheinen schon im zerstreuten Tageslicht, es sind hier die anwendbaren Gangunterschiede weit

1) Mascart, Ann. de chim. et de phys. (4) 23. p. 116—156. 1871.

Digitized by Google

grösser als bei allen anderen Interferenzerscheinungen, und während man bei der erstgenannten Classe die Versuchsanordnung mit Sorgfalt treffen muss, um von der Beugung ungestörte Resultate zu erhalten[1]), gesellen sich den Theilungsinterferenzen viel seltener merkliche Beugungserscheinungen zu, und die möglicherweise gleichzeitig auftretenden sind so durchaus verschiedener Art, dass eine Vermischung und Verwechselung von vornherein ausgeschlossen ist. Vermöge dieser Umstände haben die Theilungsinterferenzen bereits mehrfach als Grundlage feiner Messungsmethoden gedient — ich erinnere beispielsweise nur an die Fizeau'schen Bestimmungen der Ausdehnungscoëfficienten verschiedener Körper und an die Messung der Farbenzerstreuung der Gase durch Ketteler — und versprechen noch mehr für die Zukunft, theils in ähnlicher Art, theils in directerer Anwendung auf die Natur des Lichtes selbst. Wenn sie aber ihre volle Fruchtbarkeit entfalten und nicht etwa gar irreführen sollen, so ist noch eine genauere Durcharbeitung ihrer Theorie erforderlich, als bis jetzt vorliegt. Es geht das aus Beobachtungen hervor, welche ich vor einigen Jahren machte, und

1) In neuerer Zeit hat Hr. H. F. Weber (Wied. Ann. **8.** p. 407—444. 1879) sogar behauptet, dass diese Erscheinungen reine Beugungserscheinungen seien, und Fresnel, welcher sie als Erzeugniss regelmässig reflectirten resp. gebrochenen Lichtes betrachtet und zu einer wesentlichen Grundlage der Lichttheorie gemacht hat, eine unrichtige Erklärung dafür gegeben habe, deren Nichtübereinstimmung mit den Beobachtungen von ihm und allen Späteren übersehen worden sei. Diese Behauptungen gehen zu weit, denn wenn die Experimente mit gehöriger Vorsicht angestellt werden, so ist innerhalb bestimmter räumlicher Grenzen die Fresnel'sche Betrachtungsweise durchaus begründet, und Fresnel hat diese Grenzen und den ausserhalb derselben sich bemerklich machenden Einfluss der Beugung sehr wohl gekannt, wie verschiedene Stellen seiner Abhandlungen beweisen und bei ihm eigentlich auch selbstverständlich ist. Auch gegen die späteren Physiker ist der Vorwurf in seiner Allgemeinheit nicht begründet; die nöthigen Vorsichtsmaassregeln sind nicht in Vergessenheit gerathen (vgl. z. B. Verdet, Oeuvres **5.** p. 78. 79. 1869). Freilich aber trifft er mit Recht die Art und Weise, in der gewöhnlich der Spiegelversuch dargestellt und ausgeführt wird, und die elegante Analyse, die Hr. Weber von den hierher gehörigen Erscheinungen gibt, ebnet eine bisher fühlbare Lücke der Theorie.

Digitized by Google

welche zeigten, dass in nur wenigen, ganz speciellen Fällen die Vorstellungen, welche man sich von diesen Erscheinungen gebildet und aus der Theorie abgeleitet hatte, mit der Erfahrung übereinstimmen, dass sie aber unter Umständen in der denkbar stärksten Weise davon abweichen. Der Grund dafür liegt hauptsächlich darin, dass man sich bisher mit einer angenäherten Rechnung begnügte, in welcher bei der Bestimmung des Wegunterschiedes der interferirenden Lichtstrahlen Glieder vernachlässigt wurden, welche im Verhältniss zur Wellenlänge des Lichts im Allgemeinen noch sehr beträchtliche Werthe besitzen. Diese Bemerkung veranlasste mich, im vorigen Jahre in einer Abhandlung „über die Theorie der Interferenzerscheinungen dünner Blättchen“[1]), für den einfachsten und zugleich wichtigsten hierher gehörigen Fall, nämlich für ein keilförmiges Blättchen, die Grundlagen einer strengeren Theorie zu geben, indem ich von den bisher vernachlässigten Gliedern diejenigen der niedrigsten Ordnung mit in Rechnung zog und aus der so für die Wegdifferenz der interferirenden Strahlen erhaltenen Formel die hauptsächlichsten Folgerungen über den Ort, die Gestalt, Richtung und Breite der Streifen ableitete. Für viele Fälle reicht diese Näherung zur Beantwortung der wesentlichsten Fragen aus, wenn jedoch die Blättchen eine beträchtliche Dicke haben, muss die Rechnung noch genauer geführt werden, was für Fragen nach der Intensität der Streifen und einige andere auch schon bei geringerer Dicke der Fall ist; ich habe deshalb später auch noch kleine Grössen höherer Ordnung mit herangezogen. — Diese Annalen brachten dann in dem Januar- und Februarheft dieses Jahres eine ausgedehnte Arbeit der Herren L. Sohncke und A. Wangerin „Neue Untersuchungen über die Newton'schen Ringe“ betitelt, deren erster experimenteller Theil von Hrn. Sohncke, und deren zweiter theoretischer von Hrn. Wangerin herrührt. In einer im März veröffentlichten Abhandlung[2]) habe ich nach-

1) Feussner, Ber. der Ges. zur Bef. d. ges. Naturwiss. zu Marburg. p. 1—22. 1880.

2) Feussner, Ber. d. Ges. zur Bef. d. ges. Naturwiss. zu Marburg. p. 1—24. 1881.

Digitized by Google

gewiesen, dass die Resultate der Versuche des Hrn. Sohncke, so weit sie mit der Theorie verglichen werden können, mit den in meiner ersten Abhandlung aufgestellten Formeln sehr gut übereinstimmen[1]). dass dagegen die Theorie des Hrn. Wangerin ebenso wie eine andere, früher von demselben aufgestellte[2]), auf ganz willkürlichen, falschen Annahmen beruht und daher selbst unrichtig ist.

Im Folgenden will ich nun den wesentlichen Inhalt meiner beiden Abhandlungen in Kürze wiedergeben, ohne gegenwärtig Neues (abgesehen von einigen, dem besseren Verständniss dienlichen Bemerkungen) hinzuzufügen.

Wir können das zu lösende Problem etwa folgendermassen aussprechen: Auf ein Blättchen, welches von zwei unter einem sehr kleinen Winkel gegeneinander geneigten Ebenen begrenzt werde, fallen Lichtstrahlen von einer in beliebiger Entfernung befindlichen einfarbigen Lichtquelle; nachdem diese Strahlen, theils ohne einzudringen, theils nach ein- und mehrmaligem Durchlaufen des Blättchens reflectirt sind, gehen sie durch eine Linse und werden endlich in beliebiger Entfernung hinter dieser von einem Schirme aufgefangen. Es fragt sich, was ist das Resultat des Zusammenwirkens der Strahlen auf dem Schirm, wie sind namentlich die in Betracht kommenden Entfernungen zu wählen, damit die entstehende Interferenzerscheinung möglichst deutlich werde, welche Gestalt, Richtung und gegenseitige Entfernung haben die Streifen in derselben?

Wir wollen ein rechtwinkliges Coordinatensystem einführen, dessen X-Axe in der Axe der Linse, und dessen Ursprung und Z-Axe in der Vorderfläche des dünnen Blättchens gelegen sei; die XY-Ebene ist dann die Neigungsebene der Linsenaxe gegen das Blättchen. Die Entfernung der Vorderfläche der Linse vom Coordinatenursprung sei b, ihr Halbmesser r_1, die Dicke der Linse d, der Halbmesser ihrer Hinterfläche r_2 und die Entfernung des Schirmes von derselben c. Das Brechungsverhältniss des Blättchens gegen

1) Ueber einen Punkt (die „Quergerade") siehe indessen weiter unten.
2) Wangerin, Pogg. Ann. **131.** p. 497—523. 1867.

Digitized by Google

Luft sei n, das der Linse n_1. Die Normale auf die Vorderfläche des Blättchens mache mit der X-Axe einen Winkel α, die Richtungscosinus der Normalen auf die Hinterfläche mit den drei Axen seien $A\,B\,C$, und eine Senkrechte vom Coordinatenursprung auf die Hinterfläche habe die Länge D. Die Lichtquelle werde als eine leuchtende Ebene gedacht, in der Entfernung a vom Ursprung und senkrecht auf einem Strahl, der nach der Reflexion an der Vorderfläche des Blättchens mit der X-Axe zusammenfalle würde. — Wir wollen die Coordinaten der Punkte der verschiedenen Flächen durch Anwendung verschiedener Buchstaben unterscheiden, und zwar seien $\mathfrak{x}\ \mathfrak{y}\ \mathfrak{z}$ die Coordinaten eines Punktes der Lichtquelle, $x\ y\ z$ der Vorderfläche des Blättchens, x y z der Hinterfläche desselben, $\xi_1\ \eta_1\ \zeta_1$ der Vorderfläche der Linse, $\xi_2\ \eta_2\ \zeta_2$ der Hinterfläche derselben, endlich $\xi\ \eta\ \zeta$ des Schirmes, auf welchem die Interferenzerscheinung zu Stande kommt, und den wir daher auch als Bildfläche bezeichnen können. Den gemachten Annahmen zufolge ist:

(1)
$$\begin{cases} \mathfrak{x}\cos 2\alpha + \mathfrak{y}\sin 2\alpha - a = o & \text{die Gleichung der Lichtquelle,} \\ x\cos\alpha + y\sin\alpha = o & \text{„ „ „ Vorderfläche des Blättchens,} \\ Ax + By + Cz + D = o & \text{„ „ „ Hinterfläche des Blättchens,} \\ (\xi_1 - b - r_1)^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2 = r_1^2 & \text{„ „ „ Vorderfläche der Linse,} \\ (\xi_2 - b - d + r_2)^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2 = r_2^2 & \text{„ „ „ Hinterfläche der Linse,} \\ \xi = b + d + c & \text{„ „ „ Bildfläche.} \end{cases}$$

Es werden nun D und d als kleine Grössen im Verhältniss zu $a\,b\,c\,r_1$ und r_2 behandelt und nur solche Strahlen in Betracht gezogen, welche in der Nähe der X-Axe durch die Linse gehen und gleichfalls in der Nähe dieser Axe den Schirm treffen, sodass $\eta_1\ \zeta_1\ \eta_2\ \zeta_2\ \eta$ und ζ ebenfalls kleine Grössen sind; man kann sich die Linse zu dem Ende mit einem Diaphragma versehen denken, dessen Oeffnung, um der Vorstellung einen Anhalt zu geben, etwa in einem Durchmesser von 1—2 cm gedacht werden mag. Es sollen dann alle die Glieder vernachlässigt werden, welche in Beziehung

Digitized by Google

auf die erwähnten kleinen Grössen von der dritten oder höherer Ordnung sind.

In meiner oben citirten ersten Abhandlung habe ich weiter einen beliebigen Lichtstrahl in seinem Verlaufe von der Lichtquelle zum Schirm verfolgt und ein jedes der geradlinigen Stücke, aus welchen er vermöge der verschiedenen Brechungen und Reflexionen zusammengesetzt ist, seiner Lage und Grösse nach bestimmt. Ich habe dabei die Coordinaten η ζ und η_2 ζ_2 der Punkte, in welchen der Strahl den Schirm und die Hinterfläche der Linse trifft, beliebig angenommen und die übrigen in Betracht kommenden Grössen als Functionen dieser und der Constanten ($a\,b\,c\,d\;r_1\;r_2\;A\,B\,C\,D\;n\,n_1\;\alpha$) dargestellt, dabei jedoch statt der Richtungscosinus $A\,B\,C$ der Normale auf die Hinterfläche des Blättchens zwei andere Winkel in folgender Weise eingeführt. Es sei ϑ der Neigungswinkel der beiden Flächen des Blättchens gegeneinander; derselbe ist sehr klein, was ebenso zu berücksichtigen ist wie die Kleinheit der oben bezeichneten Grössen; ferner sei φ der Winkel, welchen die Ebene des Winkels ϑ mit der XY-Ebene (der Ebene des Neigungswinkels der Linsenaxe gegen die Vorderfläche des Blättchens) bildet, und zwar möge derselbe positiv gerechnet werden im Sinne einer Drehung um die Normale der Vorderfläche des Blättchens, welche gleichgerichtet ist einer Drehung um die positive Z-Axe, wodurch die positive X-Axe auf dem kürzesten Wege in die Lage der positiven Y-Axe übergeführt wird; dann bestehen zwischen $A\,B\,C$ und den neu eingeführten Winkeln die Gleichungen:

$$(2)\qquad \begin{cases} A = \cos\alpha - \sin\alpha\cos\varphi\,\vartheta - \tfrac{1}{2}\cos\alpha\,\vartheta^2 \\ B = \sin\alpha + \cos\alpha\cos\varphi\,\vartheta - \tfrac{1}{2}\sin\alpha\,\vartheta^2 \\ C = \sin\varphi\,\vartheta \end{cases}$$

In Betreff der Einzelheiten der Rechnung verweise ich auf meine frühere Abhandlung und führe von den Resultaten hier zunächst diejenigen an, welche sich auf den Verlauf der Lichtstrahlen beziehen. Es sind das die Formeln, welche die Coordinaten ξ η ζ des Ausgangspunktes (von der Lichtquelle) eines auf die angegebene Weise durch seine Durch-

Digitized by Google

schnittspunkte mit dem Schirm und der Hinterfläche der Linse bestimmten Strahls angeben, nämlich:

$$(3)\qquad \begin{cases} \mathfrak{x} = a\cos 2\alpha + \sin 2\alpha\,(F\eta_2 + G\eta - hH) \\ \mathfrak{y} = a\sin 2\alpha - \cos 2\alpha\,(F\eta_2 + G\eta - hH) \\ \mathfrak{z} = -F\zeta_2 - G\zeta + hJ, \end{cases}$$

worin zur Abkürzung gesetzt ist:

$$(3_a)\qquad \begin{cases} F = (a+b)f - 1, \qquad f = (n_1 - 1)\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) - \frac{1}{c}, \\ G = \frac{a+b}{c}, \qquad H = \frac{\sin 2\alpha}{w} D + \frac{2wa\cos\varphi}{\cos\alpha}\vartheta, \\ J = 2w\sin\varphi\,.\,a\,.\,\vartheta. \qquad w = \sqrt{n^2 - \sin^2\alpha} \end{cases}$$

In diesen Formeln sind nur die kleinen Grössen erster Ordnung aufgenommen, da wir für unseren Zweck die höheren nicht bedürfen. Etwas bequemer werden sie noch, wenn wir das Coordinatensystem um den Winkel 2α um die Z-Axe drehen, sodass die X-Axe senkrecht zur Ebene der Lichtquelle und die YZ-Ebene ihr parallel wird. Bezeichnen wir die Coordinaten der Punkte der Lichtquelle durch $\mathfrak{x}_1\ \mathfrak{y}_1\ \mathfrak{z}_1$, so folgt aus (3):

$$(4)\qquad \mathfrak{x}_1 = a, \quad \mathfrak{y}_1 = -F\eta_2 - G\eta + hH, \quad \mathfrak{z}_1 = -F\zeta_2 - G\zeta + hJ.$$

Das gesammte, in einem bestimmten Punkt $\eta\ \zeta$ des Schirmes sich vereinigende Strahlenbündel wird von den Strahlen begrenzt, welche den Rand des Diaphragmas berührt haben, für welche also die Gleichung gilt;

$$\eta_2^2 + \zeta_2^2 = r^2,$$

wenn durch r der Radius des Diaphragmas bezeichnet wird. Der hierdurch bestimmte Kegel rückwärts durch die verschiedenen Brechungen und Reflexionen bis zur Lichtquelle verfolgt, umgrenzt auf dieser die Punkte, welche überhaupt Strahlen nach dem gedachten Punkte des Schirmes senden; die Gleichung der Grenzlinie für $h$mal durch das Blättchen gegangene Strahlen ergibt sich durch Einsetzung der Werthe von $\eta_2\ \zeta_2$ aus (4) in die letzte Gleichung zu:

$$(5)\qquad (\mathfrak{y}_1 + G\eta - hH)^2 + (\mathfrak{z}_1 + G\zeta - hJ)^2 = r^2F^2.$$

Es ist das die Gleichung eines Kreises vom Radius rF und den Mittelpunktscoordinaten $hH - G\eta$ und $hJ - G\zeta$.

Digitized by Google

Lassen wir h alle für dasselbe möglichen Werthe 0 1 2 ... durchlaufen, so repräsentirt (5) ein System von Kreisen gleichen Halbmessers, von denen jeder einzelne diejenige Fläche der Lichtquelle begrenzt, von welcher sovielmal durch das Blättchen gegangene Strahlen zum Punkt $\eta\zeta$ des Schirmes gelangen, als der ihm zukommende Zahlenwerth von h beträgt. Diese Kreise fallen im allgemeinen zum Theil übereinander, und es ist klar, dass von einem jeden Punkte der Lichtquelle gerade so viel Strahlen nach dem Punkte $\eta\zeta$ des Schirmes gelangen, als Kreise des Systems (5) in ihm übereinander fallen. Die Mittelpunkte des Systems liegen auf einer geraden Linie, welche mit der Axe der ζ_1 einen Winkel macht, dessen Tangente gleich H/J ist, und welche durch den Punkt mit den Coordinaten $-G\eta$ und $-G\zeta$ hindurchgeht. Der Abstand zweier nächstbenachbarten Mittelpunkte ist gleich $\sqrt{H^2+J^2}$, und daraus ergibt sich leicht die grösste Anzahl der Kreise, welche übereinander fallen können; sie ist gleich derjenigen ganzen Zahl, welche am nächsten unter dem Quotienten des Durchmessers $2rF$ durch die eben abgeleitete Wurzelgrösse liegt. Dies ist also auch die grösste Anzahl der Strahlen, die von einem Punkte der Lichtquelle zu dem Punkte $\eta\zeta$ des Schirmes gelangen können. Diejenigen Punkte der Lichtquelle, welche eine und dieselbe Anzahl von Strahlen zu dem gedachten Punkte senden, werden jedesmal durch zwei Kreise des Systems (5) von den anderen abgegrenzt.

Zur näheren Erläuterung ist die Fig. 1 Taf. V beigefügt. In derselben bedeutet $a\,b\,c\,d$ ein Stück der Lichtquelle, welche nach unseren oben gemachten Annahmen als unbegrenzte Ebene gedacht wird, die auf OO' senkrecht steht; $e\,f\,g\,h$ ist das keilförmige Blättchen, und zwar ist angenommen, dass die Kanten $e\,f$ und $g\,h$ der Schärfe des Keils parallel gerichtet und die letztere ihr am nächsten gelegen sei. ON ist die Normale auf die Vorderfläche des Blättchens, dieselbe liegt in der XY-Ebene und halbirt den Winkel zwischen OO' und der X-Axe, sodass $O'ON = NOX = \alpha$ ist, $i\,k\,l\,m$ stellt die Oeffnung des Diaphragmas der Linse dar, $n\,o\,p\,q$ den Schirm, der die Interferenzerscheinung auffangen soll. In

Digitized by Google

der Figur ist nun versucht, den Gang der Lichtstrahlen zu skizziren, welche sich in einem beliebigen Punkte P des Schirmes vereinigen. Wir wollen der grösseren Einfachheit der Beschreibung wegen den Punkt P als leuchtenden Punkt und die Strahlen von ihm ausgehend denken, in Wirklichkeit durchlaufen die nach P gelangenden Strahlen dann dieselben Wege, nur in entgegengesetzter Richtung. Von dem Punkte P geht also ein Strahlenkegel aus, derselbe wird durch die Linse nach P' hin gebrochen, divergirt von da aus wieder und trifft die Vorderfläche des dünnen Blättchens in einer Ellipse (der ersten des in der Figur gezeichneten Systems), wird hier zum Theil nach der Lichtquelle hin reflectirt, welche er in dem ersten Kreise des gezeichneten Systems trifft, zum Theil in das Blättchen gebrochen, an der Hinterfläche desselben nach vorn zurückgeworfen, trifft die Vorderfläche in der zweiten Ellipse, spaltet sich hier wieder in zwei Theile, von denen der eine nach der Lichtquelle hin austritt und auf dieser den zweiten Kreis des Systems bildet, der andere nach der Hinterfläche des Blättchens und dort wieder zur Vorderfläche reflectirt wird, welche er in der dritten Ellipse trifft, und so fort. In der Figur ist ein Theil des so auf dem Blättchen entstehenden Ellipsen- und des auf der Lichtquelle entstehenden Kreissystems gezeichnet, die weitere Fortsetzung ergibt sich von selbst; es sind ferner die Punkte, in denen die Axe des Strahlenkegels die Vorderfläche des Blättchens und die Lichtquelle trifft, angegeben, die ersteren durch $p_1\, p_2 \ldots p_8$, die letzteren, die die Mittelpunkte der betreffenden Kreise bilden, durch $q_1\, q_2 \ldots q_8$ bezeichnet. Die Punkte $p_1 \ldots p_8$ liegen auf einer zur Durchschnittslinie des Blättchens und der XY-Ebene parallelen Geraden, denn man findet leicht, dass die Unterschiede ihrer Z-Coordinaten kleine Grössen zweiter Ordnung, daher hier zu vernachlässigen sind; dagegen sind diese Unterschiede bei den Punkten $q_1 \ldots q_8$ von der ersten Ordnung, weshalb die sie verbindende Gerade gegen die XY-Ebene geneigt ist; die Tangente ihres Winkels mit der Z-Axe ist oben gleich H/J gefunden. Alle Punkte der Lichtquelle, welche überhaupt Strahlen nach dem Punkte P des Schirmes

Digitized by Google

senden, sind also in dem angegebenen Kreissysteme enthalten, und, wie schon oben hervorgehoben, sendet ein jeder Punkt gerade so viel Strahlen nach P, als Kreise des Systems in ihm übereinander fallen. Wir wollen solche von einem Punkte der Lichtquelle ausgehende und zu einem Punkte des Schirmes gelangende Strahlen als zusammengehörige bezeichnen. Nun können aber von allen den in einem Punkte des Schirmes sich vereinigenden Strahlen nach einem bekannten Satze der Interferenzlehre immer nur die zusammengehörigen untereinander interferiren. Es handelt sich daher wesentlich um die Bestimmung des Ganguntersch iedes solcher Strahlen; dies ist ein Hauptpunkt, dessen Bedeutung für die Auflösung unseres Problems früher nicht genügend beachtet worden ist. Zur Auffindung der Lage der durch einen Punkt S (mit den Coordinaten $\mathfrak{y}_1$ $\mathfrak{z}_1$) der Lichtquelle und einen Punkt P (mit den Coordinaten η ζ) des Schirmes bestimmten zusammengehörigen Strahlen sind die Gleichungen (4) zu benutzen. Dieselben liefern die Coordinaten η_2 ζ_2 des Durchtritts der Strahlen durch die Hinterfläche der Linse für die verschiedenen Werthe 0 1 2 ... von h, wenn $\mathfrak{y}_1$ $\mathfrak{z}_1$ η ζ als bekannt vorausgesetzt werden. So sind die in der Figur angegebenen Punkte $t_1 \ldots t_8$ bestimmt. Man erkennt leicht, dass die Verbindungslinie derselben mit der Z-Axe denselben Winkel bildet, wie die Verbindungslinie der Mittelpunkte des Kreissystems (5). Bezeichnet man durch η_2 ζ_2 die Coordinaten des h mal, durch η_2' ζ_2' die des k mal durch das Blättchen gegangenen Strahls, so ergibt (4):

$$(6) \qquad \eta_2 - \eta_2' = (h-k)\frac{H}{F}, \qquad \zeta_2 - \zeta_2' = (h-k)\frac{J}{F},$$

Gleichungen, welche die Coordinaten des Durchtritts eines Strahls durch die eines anderen mit ihm zusammengehörigen auszudrücken gestatten. Die Austrittspunkte aus dem dünnen Blättchen ergeben sich leicht durch Verbindung von $t_1 \ldots t_8$ mit P', sie sind in der Zeichnung weggelassen, um diese nicht zu sehr zu überladen; dagegen sind die Eintrittspunkte ($s_1 \ldots s_8$) in das Bättchen angegeben, welche sich leicht durch Gl. (27) meiner früheren Abhandlung oder auch durch

Digitized by Google

eine einfache geometrische Betrachtung, auf die ich nicht näher eingehen will, finden lassen.

Bezeichnen wir nun den Gangunterschied zweier zusammengehöriger Strahlen durch Δ, so ergibt sich:

$$(7)\quad \begin{cases} \Delta = 2(h-k)\,w\,D \\ \quad + (h-k)\left[H_2\,\eta_2 + J_2\,\zeta_2 + \frac{H_1}{c}\,\eta + \frac{J_1}{c}\,\zeta + (h-k)\,K\right], \end{cases}$$

worin h und k die Zahlen sind, welche die Anzahl der Durchgänge durch das Blättchen für den ersten und den zweiten Strahl angeben, $\eta_2\,\zeta_2$ sich auf den ersten Strahl beziehen und zur Abkürzung:

$$(7_a)\quad \begin{cases} H_1 = \frac{\sin 2\alpha}{w}\,D - 2w\frac{\cos\varphi}{\cos\alpha}\,b\,\vartheta, \qquad J_1 = -\,2w\sin\varphi\,.\,b\,\vartheta, \\ H_2 = \frac{\sin 2\alpha}{w}\,fD - 2w\,\frac{\cos\varphi}{\cos\alpha}\,(bf-1)\,\vartheta, \\ J_2 = -\,2w\sin\varphi\,.\,(bf-1)\,\vartheta, \quad K = -\frac{1}{2F}(H_2 H + J_2 J) \end{cases}$$

gesetzt ist. — Wäre die Bestimmung von Δ bis auf Grössen, welche gegen die Wellenlänge des Lichtes verschwinden, genau, so könnten wir mittelst (7) die von der betreffenden Reihe zusammengehöriger Strahlen in P erzeugte Lichtintensität bestimmen und dann durch Summation der von sämmtlichen Reihen herrührenden die Gesammtintensität in P finden. Durch Variation von $\eta\zeta$ in dem so erhaltenen Ausdruck würde sich dann die Intensität für die verschiedenen Punkte des Schirmes, d. h. die auf demselben entstehende Interferenzerscheinung ergeben. Allein die in (7) enthaltenen (in der viereckigen Klammer zusammengefassten) Glieder der zweiten Ordnung sind im Allgemeinen gross gegen eine Wellenlänge, häufig sehr vielmal grösser, sodass die der dritten Ordnung nicht als verschwindend betrachtet werden dürfen. Wir können daher den angedeuteten directen Weg hier nicht betreten und müssen uns mit einem allerdings nicht ganz so strengen Verfahren begnügen, das aber doch, wie mir scheint, genügende Sicherheit für die Ableitung der hauptsächlichsten Gesetze der auftretenden Interferenzerscheinungen bietet.

Fassen wir die Punkte der Lichtquelle ins Auge, welche

Digitized by Google

auf einer von zwei nächstbenachbarten Kreisen des Systems begrenzten Fläche liegen, so senden diese alle die gleiche Anzahl Strahlen nach P, von denen die entsprechenden gleich oft durch das Blättchen gegangen sind, die Verschiedenheit in den von diesen Punkten erzeugten Intensitäten hängt daher wesentlich von dem Werth des in (7) enthaltenen Ausdruckes:

$$H_2 \eta_2 + J_2 \zeta_2 \tag{8}$$

ab. Setzen wir denselben gleich einer Constanten, so wird dadurch eine gewisse Gerade in der Ebene des Diaphragmas bestimmt, und nur diejenigen Punkte, deren entsprechende Strahlen durch diese Gerade gehen, können dieselbe Intensität in P hervorbringen. Lassen wir die Gerade durch Variiren der Constante den ganzen von den betreffenden Strahlen im Diaphragma eingenommenen Raum durchlaufen, so erhalten wir andere und andere Werthe für die Intensitäten, welche die jedesmal durch sie gehenden Strahlen erzeugen. Bezeichnen wir dabei durch m die Entfernung der Geraden in ihren beiden äussersten Lagen, so ist nach bekannten Sätzen der analytischen Geometrie die Differenz (M) der Werthe von (8):

$$M = m \sqrt{H_2^2 + J_2^2}. \tag{9}$$

Je grösser dieser Ausdruck, um so wechselnder sind die Intensitäten. Da dasselbe nun auch bei allen benachbarten Punkten auf dem Schirme stattfindet, so erkennt man, dass bei einer einigermassen beträchtlichen Grösse des Ausdrucks (9) keine Interferenzerscheinung wahrnehmbar sein kann, und dass dieselbe am deutlichsten auftritt, wenn er einen möglichst kleinen Werth hat. Seine Grösse ist bei gegebener gegenseitiger Lage von Lichtquelle, Blättchen und Linse abhängig von der Entfernung c des Schirmes von der Linse, und wir wollen suchen, für welchen Werth c_0 von c der Minimalwerth von M eintritt. Das ist gleichbedeutend mit der Frage: auf welchen Punkt müssen wir unser Instrument einstellen (das Auge accommodiren), um die Interferenzstreifen möglichst deutlich zu sehen? — Von c hängt in M nur das in H_2 und J_2 enthaltene f ab

Digitized by Google

[vgl. (7_a) und (3_a)], dessen reciproker Werth die Entfernung des Punktes, auf welchen das Instrument eingestellt ist, von der Linse bedeutet; wir können daher unmittelbar den Werth f_0 für f aufsuchen, für welchen M ein Minimum wird. Wir erhalten hierfür:

$$f_0 = -2\,\frac{\frac{\cos\varphi}{\cos\alpha}H_1 + \sin\varphi\, J_1}{H_1^{\,2} + J_1^{\,2}}\,w\vartheta, \tag{10}$$

und damit für die Entfernung E des betreffenden Punktes vom Blättchen:

$$\left.\begin{aligned} E = b - \frac{1}{f_0} &= \frac{1}{2w^2\vartheta}\,\frac{\sin 2\alpha\, D H_1}{\frac{\cos\varphi}{\cos\alpha}H_1 + \sin\varphi\, J_1} \\ &= \frac{\sin\alpha}{w^2}\,\frac{b\,w^2\cos\varphi - \sin\alpha\cos^2\alpha\,\frac{D}{\vartheta}}{b\,w^2(1+\mathrm{tg}^2\alpha\cos^2\varphi) - \sin\alpha\cos\varphi\,\frac{D}{\vartheta}}\cdot\frac{D}{\vartheta}. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Man sieht hieraus, dass man im Allgemeinen durchaus nicht auf das Blättchen zu accommodiren hat, um die Interferenzerscheinung deutlich zu erhalten; nur bei senkrechter Betrachtung ist dies immer der Fall, da dann mit $\sin\alpha$ zugleich E Null wird; bei schiefem Daraufsehen dagegen wird E häufig sehr gross, eine Thatsache, die man schon mit geeignet gewählten Deckgläschen in Natriumlicht leicht constatiren kann. — Die Streifen scheinen ihren Ort zu ändern, wenn man sich auf der X-Axe dem Blättchen nähert oder von ihm entfernt, denn E ist von b abhängig; wenn jedoch $\varphi = o$ ist, d. h. wenn die Ebene des Neigungswinkels der beiden Flächen des Blättchens mit der XY-Ebene zusammenfällt, so verschwindet b in dem obigen Ausdruck, der dann in:

$$\frac{\sin\alpha\cos^2\alpha}{w^2}\,\frac{D}{\vartheta} \tag{12}$$

übergeht; in der hierdurch bestimmten Entfernung vom Blättchen erscheinen jetzt unverändert die Streifen, man mag sie aus der Nähe oder aus der Ferne betrachten. — Der Fall $\varphi = o$ ist noch in anderer Beziehung bemerkenswerth. Durch Einsetzung des in (10) bestimmten Werthes von f in dem Ausdruck (9) für M wird dieses ein Minimum und geht über in:

Digitized by Google

$$M_0 = 2m \frac{\sin 2\alpha \sin \varphi}{\sqrt{H_1^2 + J_1^2}} D\vartheta. \tag{13}$$

Für schief auf das Blättchen fallendes Licht wird M_0 nur gleich Null, wenn $\varphi = o$ ist; es ist deshalb nur dadurch möglich, volle Gleichheit der von den oben betrachteten verschiedenen Punkten der Lichtquelle herrührenden Intensitäten herzustellen. Daher wird im Allgemeinen die Interferenzerscheinung in diesem Falle am schärfsten sein.

Die Gleichung (7) lässt weiter erkennen, dass in verschiedenen benachbarten Punkten des Schirmes nur dann gleiche Intensität herrschen kann, wenn sie auf einer durch die Gleichung:

$$\frac{H_1}{c}\eta + \frac{J_1}{c}\zeta = \text{Const.} \tag{14}$$

bestimmten Geraden liegen.[1]) Daraus folgt, dass die Interferenzerscheinung aus geradlinigen Streifen bestehen muss, welche mit der Axe der η einen Winkel ψ einschliessen, dessen Tangente:

$$\operatorname{tg}\psi = -\frac{H_1}{J_1} = \frac{\sin 2\alpha}{2w^2 b \sin\varphi} \cdot \frac{D}{\vartheta} - \frac{\cos\varphi}{\cos\alpha \sin\varphi} \tag{15}$$

ist. Diese Gleichung spricht eine eigenthümliche und auf den ersten Blick sehr auffallende Eigenschaft der Interferenz-

---

1) Dieser Schluss bedarf vielleicht einer etwas näheren Begründung, die hier gegeben werden soll. Die Gleichungen (6) zeigen, dass sowohl die gegenseitige Entfernung der Durchtrittspunkte zusammengehöriger Lichtstrahlen durch die Hinterfläche der Linse als auch die Richtung ihrer Verbindungslinie ganz unabhängig ist von den Coordinaten der Punkte S und P. Die Coordinaten der Durchtrittspunkte aller der Reihen zusammengehöriger Strahlen, die nach einem Punkte des Schirmes gelangen, sind also dieselben wie die nach einem beliebigen anderen Punkte des Schirmes gelangenden. Für zwei durch dieselben Linsenpunkte gegangene Strahlenreihen haben aber die beiden ersten Glieder in der viereckigen Klammer der Gl. (7) denselben Werth, und wählen wir die beiden Convergenzpunkte auf dem Schirm so, dass sie der Gl. (14) genügen, so sind die Gangunterschiede entsprechender Strahlen in beiden Reihen gleich; das aber ist die Bedingung für die Erzeugung gleicher Intensität durch diese Strahlenreihen. Da nun dasselbe Verhältniss bei allen vorkommenden Strahlenreihen stattfindet, so ergibt sich der oben gezogene Schluss, wenigstens wenn wir von den speciellen Fällen absehen, wo die Glieder der zweiten Ordnung verschwinden.

Digitized by Google

streifen aus. Man ist gewohnt, dieselben den Stellen gleicher Dicke der sie erzeugenden Blättchen folgen zu sehen, die Gleichung (15) sagt aus, dass das allgemeine Gesetz ein ganz anderes ist. Da b darin vorkommt, so ändert sich ψ mit wechselndem Werth von b, d. h. nähert man sich dem Blättchen, oder entfernt man sich von ihm, so erleiden die Streifen eine Drehung, und zwar ist der Verlauf näher der folgende: für im Verhältniss zu D/ϑ sehr kleine Werthe von b wird $\operatorname{tg}\psi$ bei schief einfallendem Licht sehr gross, die Streifen laufen der Z-Axe nahezu parallel, das Blättchen mag übrigens liegen, wie es will; wächst dann b, so nähert sich $\operatorname{tg}\psi$ immer mehr dem Werthe $-\cos\varphi / \cos\alpha \sin\varphi$, die Streifen nehmen, wenn b sehr gross gegen D/ϑ ist, die Lage an, in der man sie zu sehen gewohnt ist.

Nimmt die Constante in Gleich. (14) um die Wellenlänge λ des Lichtes zu oder ab, so ändern sich die Wegdifferenzen aller einzelnen interferirenden Strahlen nach (7) um eine ganze Anzahl von Wellenlängen, die Intensität bleibt also ungeändert. Daraus ergibt sich die Breite Δ der Interferenzstreifen auf dem Schirm nach den bekannten Sätzen zu:

$$(16)\quad \left\{ \begin{aligned} \Delta &= \frac{\lambda\, c_0}{\sqrt{H_1^{\,2} + J_1^{\,2}}} \\ &= \frac{\lambda \cdot \sqrt{H_1^{\,2} + J_1^{\,2}}}{(n_1 - 1)\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)\left(H_1^{\,2} + J_1^{\,2}\right) + 2w\vartheta\left(\frac{\cos\varphi}{\cos\alpha} H_1 + \sin\varphi\, J_1\right)} \end{aligned} \right.$$

für grosse b folgt daraus:

$$\Delta = \frac{\lambda}{2w\vartheta}\left(b(n_1 - 1)\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) - 1\right)^{-1}\left(\frac{\cos^2\varphi}{\cos^2\alpha} + \sin^2\varphi\right)^{-\frac{1}{2}}$$

eine Formel, in welcher das bekannte Gesetz der Veränderung der Streifenbreite mit wechselnder Schiefe des einfallenden Lichtes enthalten ist.

Vorstehendes sind die hauptsächlichsten Resultate meiner ersten oben citirten Abhandlung. Dieselben beziehen sich zunächst auf ein dünnes, von zwei einen kleinen Winkel miteinander einschliessenden Ebenen begrenztes (ein keilförmiges) Blättchen, lassen sich aber auch leicht zur Herleitung der

Digitized by Google

Interferenzerscheinungen benutzen, welche anders gestaltete Blättchen zeigen, wenn wir diese als aus keilförmigen Elementen zusammengesetzt betrachten dürfen. — Die Herren Sohncke und Wangerin sprechen in ihrer gleichfalls oben citirten Abhandlung „Neue Untersuchungen über die Newton'schen Ringe" die Ansicht aus, dass eine solche unmittelbare Anwendung meiner Formeln auf dies Phänomen nicht möglich sei; und es war das einer der Gründe, die sie veranlassten, dem experimentellen Theile ihrer Arbeit einen ausführlichen theoretischen hinzuzufügen. Es ist das dann richtig, wenn der Abstand der beiden Flächen, welche die die Ringe erzeugende Schicht begrenzen, ein verhältnissmässig beträchtlicher ist, und man, wie ich es gethan habe, die successiven Reflexionen im Inneren des Blättchens mit in Rechnung zieht; dann darf man die Reflexionspunkte auf der Kugelfläche nicht mehr als in einer Tangentialebene liegend betrachten. In dem Fall jedoch, welchen allein Hr. Sohncke dem Experiment und Hr. Wangerin der Rechnung unterworfen hat, wo sich jene beiden Flächen berühren, sind wir berechtigt, meine Formeln unmittelbar anzuwenden, indem wir jedesmal der Kugelfläche die entsprechende tangirende Ebene substituiren; die dabei vernachlässigten Glieder sind dann klein gegen die beibehaltenen. Ich werde gleich bei der Reproduction des wesentlichsten Inhalts meiner zweiten erwähnten Abhandlung die betreffende Entwickelung geben. Es wurde aber diese Abhandlung hauptsächlich geschrieben, um einem anderen, schwereren Irrthum des Hrn. Wangerin entgegenzutreten; derselbe glaubte, die Theorie auf wesentlich einfacherer Grundlage entwickelt zu haben und die durchaus anderen Resultate, welche er bei Anwendung seiner Methode auf keilförmige Blättchen erhielt, den meinigen als die richtigen entgegenstellen zu dürfen. Dem gegenüber habe ich nachgewiesen, dass Grundlage und Resultate der Wangerin'schen Theorie falsch sind.

Ich will hier die Bemerkungen, welche ich in meiner Schrift (p. 6—16) über den experimentellen Theil der besprochenen Arbeit gemacht habe, nur kurz erwähnen und in dieser Beziehung dorthin verweisen, um so mehr, als ich die

Digitized by Google

Sorgfalt, mit der die Beobachtungen gemacht sind, durchaus anzuerkennen habe. Das erste und für die Theorie in ihrer jetzigen Gestalt weitaus wichtigste experimentelle Resultat des Hrn. Sohncke bezieht sich auf die Lage der scheinbaren Interferenzorte in der centralen (d. h. der durch den Berührungspunkt von Linse und Platte gehenden) Einfallsebene. Meine nachher abzuleitende Formel und die des Hrn. Wangerin geben in diesem Fall dasselbe Resultat, sie fordern eine gerade gegen die Gläsercombination geneigte Linie (von Sohncke und Wangerin die „Hauptgerade" genannt). Die Beobachtungen stimmen hiermit gut überein und liefern auch für die Neigung dieser Geraden sehr nahe den berechneten Werth. Bin ich hierin mit den Herren Sohncke und Wangerin auch ganz einverstanden, so konnte ich doch die Art, wie sie die von ihnen angegebenen Werthe der Neigungswinkel aus den Beobachtungen ableiten, nicht als correct anerkennen; dieselben sind noch der Verbesserung bedürftig, die freilich meist gering sein und gewiss ihre Beweiskraft für die theoretische Formel nicht beeinträchtigt wird. — Bezüglich der Beobachtungen ausserhalb der centralen Einfallsebene habe ich nachgewiesen, dass meine Formel sich ihnen mindestens ebenso gut, an den Stellen der grössten Schärfe entschieden besser anschliesst als die des Hrn. Wangerin, doch sind die Differenzen so klein, dass eine Entscheidung aus ihnen nicht zu entnehmen ist. — In der centralen Querebene (d. h. der der Mikroskopaxe parallel, zur Einfallsebene senkrecht durch den Berührungspunkt von Linse und Platte gehenden Ebene) fordert meine Formel als Ort der deutlichsten Interferenz eine die beiden Flächen in ihrem gemeinschaftlichen Punkte berührende Ellipse, die des Hrn. Wangerin eine der Platte parallele Gerade (die „Quergerade") und Hr. Sohncke glaubte, die Existenz dieser letzteren experimentell nachgewiesen zu haben. Ich habe jedoch gezeigt, dass dieser Schluss nicht in den Beobachtungen begründet ist, indem Hr. Sohncke an dieser Stelle die sonst überall benutzte Beobachtungsmethode verlässt und eine sehr viel ungenauere anwendet, und es ihm ausserdem entgangen ist, dass bei

Digitized by Google

einer Lichtquelle von beschränkter Ausdehnung die Stellung derselben einen wesentlichen Einfluss auf die Interferenzerscheinung ausübt. Diese Umstände bewirken, dass die Versuchsresultate nicht mit der Theorie verglichen werden können. Das Gleiche ist bezüglich der sehr dankenswerthen Beobachtungsreihen des Hrn. Sohncke über die Durchmesser der Ringe in der centralen Einfallsebene und der centralen Querebene der Fall. Hier liegt aber die Schuld an dem noch unvollkommenen Zustande der Theorie. Man könnte vielleicht glauben, aus der von mir oben für die Richtung der Streifen gegebenen Gleichung (15) eine Differentialgleichung der Ringe und daraus durch Integration ihre Gestalt und z. B. für einen gegebenen Querdurchmesser den zugehörigen Hauptdurchmesser ableiten zu können; allein in meinen bisherigen Entwickelungen sind überall die kleinen Grössen der dritten Ordnung vernachlässigt, in Beziehung auf diese tritt aber bei dem angedeuteten Verfahren eine Summation ein, sodass sie, wie man leicht findet, einen merklichen Einfluss auf das Resultat gewinnen. Hr. Wangerin, bei dessen Rechnung derselbe Umstand eintritt, versucht zwar, auch mit diesen Messungen seine Theorie zu stützen, hat dabei aber übersehen, dass die von ihm abgeleiteten Formeln recht ungenügend mit den Beobachtungen übereinstimmen.

Es ist schon mehrfach darauf hingewiesen, dass wir von den Interferenzerscheinungen der keilförmigen Blättchen unmittelbar zu den Newton'schen Ringen übergehen können, und zwar können wir aus Formel (11) mit Leichtigkeit die der Sohncke'schen Beobachtungsmethode, wobei ein Mikroskop parallel mit sich selbst über dem Blättchen umhergeführt wird, entsprechende Interferenzfläche[1]) ableiten für ein ein-

1) Ich bediene mich dieses auch von den Herren Sohncke und Wangerin gebrauchten Ausdrucks, ohne ihre Vorstellung damit zu verbinden, dass wirklich auf dieser Fläche (wenigstens so weit sie in Luft liegt) objectiv und unabhängig von dem beobachtenden Auge, Instrument u. s. w. grösste Schärfe der Interferenzerscheinung stattfinde. Ich verstehe nur darunter die Aneinanderreihung aller der Punkte, auf welche das Instrument eingestellt werden muss, um die Erscheinung möglichst deutlich zu zeigen.

Digitized by Google

zelnes von einer Ebene und einer sie berührenden Kugelfläche begrenztes Blättchen oder auch für die Combination einer Linse mit darauf liegender planparalleler Platte, wenn wir die Dicke dieser letzteren gleich Null annehmen. Den letzteren Fall wollen wir etwas näher betrachten. Wir haben dann $n = 1$ zu setzen, wodurch $w = \cos\alpha$ wird; nehmen wir ferner das von Hrn. Wangerin eingeführte Coordinatensystem an, sodass für unseren Fall der Anfangspunkt in dem Berührungspunkte der beiden Flächen liegt, die xy-Ebene, die obere ebene Fläche der Gläsercombination bildet, die positive x-Axe in der Einfallsebene des Lichtes nach der Lichtquelle hin gerichtet ist, die y-Axe auf ihr senkrecht steht und die z-Axe nach oben dem Mikroskop parallel verläuft, so haben wir zu setzen:

$$E = z, \qquad \frac{D}{\vartheta} = \tfrac{1}{2}\sqrt{x^2+y^2}, \qquad \cos\varphi = \frac{x}{\sqrt{x^2+y^2}}, \qquad b = b_0 + z,$$

wenn b_0 die Entfernung des (aus einer Linse bestehend gedachten) Objectivs des Mikroskops von dem Object bei scharfer Einstellung bedeutet. Die Substitution dieser Werthe in die obige Gleichung liefert nach einfacher Umformung als Gleichung der Interferenzfläche:

$$4(x^2+y^2\cos^2\alpha)z^2 + 4\left(b_0(x^2+y^2\cos^2\alpha) - \sin\alpha\,.\,x(x^2+y^2)\right)z$$
$$- 2b_0\sin\alpha\,.\,x(x^2+y^2) + \sin^2\alpha(x^2+y^2)^2 = 0.$$

Dieselbe ist also von der vierten, nicht (wie Hr. Wangerin findet) von der dritten Ordnung; für sehr grosse b_0 geht sie in Wangerin's Gl. (IV) (p. 226) über, wenn darin die Dicke der planparallelen Platte ebenfalls gleich Null angenommen wird. Ein Hauptunterschied unserer Formeln ist der, dass die meinige von dem Abstande des Mikroskopobjectivs abhängig ist, für hierin verschiedene Instrumente also eine verschiedene Gestalt der Interferenzfläche fordert, die Wangerin's dagegen nicht. In einem Falle aber, nämlich für die centrale Einfallsebene ($y = 0$) liefern sie, wie schon bemerkt, dasselbe Resultat, nämlich $2z = x\sin\alpha$.

Nachdem wir so gesehen haben, dass es bei den gemachten Annahmen in der That nur einer sehr einfachen Rechnung zum Uebergange von meinen früheren Formeln zu

Digitized by Google

den für die Newton'schen Ringe gültigen bedarf, wollen wir nun die von Hrn. Wangerin aufgestellte Theorie selbst etwas näher betrachten.

Nachdem Hr. Wangerin hervorgehoben hat, dass die Berücksichtigung der Ausdehnung der Lichtquelle für die Theorie erforderlich sei, fährt er fort (p. 202):

„Die Ausdehnung der Lichtquelle ist zur Erklärung der durch ein keilförmiges Blättchen hervorgebrachten Interferenzerscheinungen schon von Hrn. Feussner herangezogen. Aber die Art und Weise, wie Hr. Feussner diesen Gedanken weiter verwerthet, scheint uns viel zu verwickelt und führt, wie wir glauben, nicht zu richtigen Resultaten (vgl. den Anhang.)[1]) Zunächst ist es unnöthig, wie Hr. Feussner es thut, die nach dem Durchgange durch eine Sammellinse auf einem Schirme stattfindende Interferenz zu untersuchen. Es genügt vollkommen, den Vorgang in demjenigen Punkte ins Auge zu fassen, auf welchen das Beobachtungsmikroskop eingestellt, resp. das Auge accommodirt ist. Denn zwei von einem Punkte ausgehende Strahlen haben bei ihrer Vereinigung auf dem auffangenden Schirm (resp. der Netzhaut) dieselbe Phasendifferenz, die sie in jenem Punkte hatten. Weiter unterscheidet sich die hier zu gebende Darstellung völlig von der des Hrn. Feussner durch das Princip, nach dem das Zusammenwirken der in einen Punkt der Netzhaut gelangenden Strahlen in Rechnung gezogen und damit die Frage beantwortet wird, auf welchen Punkt das Beobachtungsinstrument einzustellen ist, um die Interferenzerscheinung möglichst deutlich zu sehen. Für die Beantwortung dieser Frage glauben wir, ein sehr einfaches, natürliches und übersichtliches Princip gefunden zu haben." Um dieses „Princip" auseinanderzusetzen, betrachtet Hr. Wangerin den Punkt in der Axe des Mikroskops, auf welchen dasselbe eingestellt ist. Wenn man mit Hrn. Wangerin nur die Strahlen berücksichtigt, welche an der Vorderfläche und die, welche nach einmaligem Durchlaufen des Blättchens an der Rückfläche reflectirt sind, so kann man — eben nach diesem

1) Näml. Sohncke u. Wangerin, Wied. Ann. **12**. p. 246—249. 1881.

Digitized by Google

Unterschied — die gesammte durch den angegebenen Punkt gehende und von dem Mikroskop wieder zu seinem Bilde vereinigte Strahlenmasse in zwei Theile zerlegen, welche zwei zusammenfallende Strahlenkegel mit der Spitze in jenem Punkte und der Basis in der Oeffnung des Objectivs bilden. Zu einem Strahl des einen Kegels findet sich im Allgemeinen[1]) in dem anderen einer, welcher mit ihm von demselben Punkte der Lichtquelle ausgegangen ist; diese beiden können miteinander interferiren und bilden ein zusammengehöriges „Paar". Unter den unendlich vielen vorhandenen Strahlenpaaren greift nun Hr. Wangerin zwei heraus und bezeichnet sie als „Hauptpaare", nämlich diejenigen, bei welchen einer der Strahlen in der Axe des Mikroskops verläuft. Bei dem einen Hauptpaar ist das ein an der Vorderfläche, bei dem anderen ein an der Hinterfläche des Blättchens reflectirter Strahl. „Als natürlichstes Princip für das Zusammenwirken aller Strahlenpaare bietet sich nun dies dar, dass die Hauptpaare in gleicher Weise berücksichtigt werden. Es wird also angenommen, dass die Interferenz dann am deutlichsten ist, wenn die Strahlen des einen Hauptpaares genau dieselbe Wegdifferenz besitzen wie die des anderen" (p. 206). Die übrigen Paare sollen, wie Hr. Wangerin weiter annimmt, je nach der Uebereinstimmung oder Nichtübereinstimmung ihres Verhaltens mit den Hauptpaaren nur eine grössere oder geringere Schärfe der ganzen Erscheinung bewirken.

In den angeführten Stellen haben wir das Urtheil des Hrn. Wangerin über meine Theorie und die Grundlagen der seinigen. Hr. Wangerin findet, dass meine Behandlung viel zu verwickelt sei, und „glaubt", dass sie nicht zu richtigen Resultaten führe. Auf das letztere komme ich nachher zurück; der erste Vorwurf bezieht sich darauf, dass ich die Interferenz der von dem dünnen Blättchen reflectirten Strahlen erst nach ihrem Durchgange durch eine Linse untersuche. Das sieht Hr. Wangerin als eine unnöthige Complication der Betrachtungen an. Er stützt diese Mei-

1) Genauer habe ich das oben mit Berücksichtigung einer beliebigen Anzahl von Reflexionen in dem Blättchen auseinandergesetzt.

Digitized by Google

nung darauf, dass „zwei von einem Punkte ausgehende Strahlen bei ihrer Vereinigung“ (durch eine Linse) „auf dem auffangenden Schirm (resp. Netzhaut) dieselbe Phasendifferenz haben, die sie in jenem Punkte hatten.“ Dieser auch wohl schon anderweit so oder ähnlich ausgesprochene Satz ist indessen falsch. Er gilt von der Wegdifferenz nur, so lange man nicht über die kleinen Grössen der dritten Ordnung hinaus geht, diese sind aber im Allgemeinen durchaus nicht klein gegen die Länge einer Lichtwelle, wesshalb bei der Bestimmung der Phasendifferenz die Grössen höherer Ordnung nicht vernachlässigt werden dürfen. Mit Berücksichtigung hiervon ergibt sich aber, dass das von einer Linse entworfene Bild einer Interferenzerscheinung unter Umständen von dieser selbst sehr verschieden sein kann; und das wird, wie ich gefunden habe, von der Beobachtung vollkommen bestätigt. So kann z. B. eine Interferenzerscheinung, die, direct von einem Schirme aufgefangen, aus geradlinigen Streifen besteht, durch eine Linse betrachtet als ein System von Kreisen erscheinen. — Allein ich will hier diesen Umstand gar nicht besonders betonen, denn hätte Hr. Wangerin sich so ausgedrückt: zwei von einem Punkte ausgehende Strahlen haben bei ihrer Vereinigung auf dem auffangenden Schirm unter Vernachlässigung der kleinen Grössen von höherer als der dritten Ordnung dieselbe Wegdifferenz, die sie in jenem Punkte hatten, so wäre nichts dagegen einzuwenden gewesen, und da wir beide in unseren bisherigen Arbeiten selbst die Grössen der dritten Ordnung vernachlässigen, so könnte es scheinen, als ob Hr. Wangerin Recht hätte. Allein auch in dieser Fassung ist der Satz nicht geeignet, den unmittelbar vorhergehenden: „Es genügt vollkommen, den Vorgang in demjenigen Punkte ins Auge zu fassen, auf welchen das Beobachtungsmikroskop eingestellt, resp. das Auge accommodirt ist“, zu stützen, wie er es soll. Hr. Wangerin begeht mit dieser Annahme ein Versehen, vor welchem ihn eine etwas aufmerksame Betrachtung der von mir gegebenen Formeln hätte bewahren können. Dieselben zeigen die Eigenthümlichkeit, dass die Entfernung b der Linse vom Blättchen nicht aus ihnen verschwindet, wenn

Digitized by Google

man auch das Glas der Linse durch Luft ersetzt ($n_1 = 1$ annimmt). Dieses auf den ersten Blick wohl paradoxe Verhalten rührt daher, dass die Linse nicht allein eine Brechung der Lichtstrahlen bewirkt, sondern dass sie auch (oder genauer das mit ihr verbundene Diaphragma) die auf den Schirm gelangenden und dort die Interferenzerscheinung erzeugenden Strahlen von den übrigen trennt; der Ort aber, wo dies geschieht, ist unter Umständen von wesentlichem Einfluss auf den Ort der grössten Deutlichkeit und die sonstigen Eigenschaften der Erscheinung. Diese Verhältnisse beachtet Hr. Wangerin gar nicht.

Es ist im Wesentlichen die Uebersehung desselben Umstandes, welche Hrn. Wangerin zu dem zweiten Missgriff, der Aufstellung seines „Princips für das Zusammenwirken aller Strahlenpaare" veranlasst; während in dem eben besprochenen Falle der Fehler etwas versteckter war, liegt er und die ganze Willkürlichkeit der Annahme hier so offen zu Tage, dass es schwer begreiflich ist, wie Hr. Wangerin so verfahren konnte. „Es wird also angenommen", sagt er, „dass die Interferenz dann am deutlichsten ist, wenn die Strahlen des einen Hauptpaares genau dieselbe Wegdifferenz besitzen, wie die des anderen." Daraus bestimmt er nachher den Ort der grössten Deutlichkeit und nimmt dann weiter an, dass der Einfluss der übrigen Strahlenpaare sich nur in der Schärfe der Erscheinung bemerklich mache. Indess bringt Hr. Wangerin für diese Annahme nicht den geringsten Beweis bei. Und nachdem er dann bei einer auf solchen Grundlagen ruhenden Theorie zu anderen Resultaten gekommen ist, als ich gefunden habe, so beachtet er nicht, dass ich mein Resultat schon als durch die Beobachtung bestätigt bezeichnet habe, sondern nimmt einfach an, dass ich Unrecht habe: „die Art und Weise, wie Hr. Feussner diesen Gedanken weiter verwerthet, ... führt, wie wir glauben, nicht zu richtigen Resultaten".

Die Unrichtigkeit des Wangerin'schen „Princips" lässt sich leicht mit Hülfe meiner Formel (9) direct nachweisen; man findet, dass der Werth von M, der, wie ich gezeigt habe, ein Minimum werden muss, bei Einsetzung des nach

Digitized by Google

diesem Princip bestimmten Ausdrucks für f stets grösser ist, als ich ihn in (13) finde, ausser wenn $\sin\varphi \cdot (\sin 2\alpha/w)(a+b)D$ gleich Null ist, wo beide einander gleich werden. Das ist bei den Newton'schen Ringen in der centralen Einfallsebene der Fall, und hier kommt Hr. Wangerin auch zu richtigen Ergebnissen.

Im Vorstehenden habe ich nur das Hauptsächlichste, die Grundlagen der Wangerin'schen Theorie besprochen; natürlich muss ich auch die meisten daraus abgeleiteten Sätze als unrichtig, die übrigen als falsch begründet erklären. Zum Theil sind sie so auffallender Art, dass es zu verwundern ist, dass Hr. Wangerin nicht dadurch auf die Unrichtigkeit seiner Theorie aufmerksam gemacht wurde. So z. B. der sonderbare Satz (p. 217), dass die mehrfach innerhalb des Blättchens reflectirten, miteinander interferirenden Strahlen Wegunterschiede von einer ganzen Zahl von Wellenlängen besitzen sollen, was mit Leichtigkeit als falsch nachzuweisen ist.

Das aber ist anzuerkennen, dass Hr. Wangerin selbst klar und scharf die Verschiedenheit der Resultate hervorhebt, die aus unseren beiderseitigen Theorien für ein keilförmiges Blättchen folgen. Er behandelt diesen Fall im im Anhang; nach Entwickelung der entsprechenden Gleichungen fährt er fort: „Aus diesen Gleichungen folgt, dass die Interferenzstreifen stets der Kante des Keils parallel sind", und am Schluss: „Eine Drehung der Streifen aus dieser parallelen Lage heraus, wie sie Hr. Feussner aus seiner Theorie ableitet, ist mit unserer Theorie unvereinbar."

Nun habe ich schon in meiner vorjährigen Arbeit angegeben, eine solche Drehung bei Mikroskopdeckblättchen beobachtet zu haben, und dieselbe auch in der damaligen Sitzung der Marburger naturforschenden Gesellschaft gezeigt. Es war das freilich kein Beweis für meine Formel, da die Grösse der Drehung der nicht genau ebenen Beschaffenheit dieser Deckblättchen wegen nicht mit derselben verglichen werden konnte. Ich bin aber jetzt in der Lage, den experimentellen Nachweis zu führen. Die folgenden Messungen

Digitized by Google

beziehen sich auf eine vorzüglich geschliffene Glasplatte, die Hr. Prof. Abbe in Jena die Güte hatte, in der optischen Werkstätte des Hrn. Zeiss daselbst für mich anfertigen zu lassen. Es ist eine keilförmige, runde Platte, deren Dicke im Mittelpunkt 0,250, deren Durchmesser 33 mm, deren Winkel 1′ 54″, und deren Brechungsindex 1,514 beträgt. Diese Platte war auf einem genau eben geschliffenen geschwärzten Messingklotz durch ein paar Wachströpfchen befestigt und wurde mit demselben auf die Alhidade eines Theodoliths, dessen oberer Theil entfernt war, so aufgesetzt, dass ihre Vorderfläche senkrecht auf der Drehungsaxe stand, und diese durch ihren Mittelpunkt ging. Auf dieselbe wurde ein kleines Beobachtungsfernrohr gerichtet, welches mit einem drehbaren Fadenkreuz versehen ist, dessen Drehung an einem Theilkreise mit zwei Nonien abgelesen werden kann. Die Entfernung der vorderen Fläche des Objectivs vom Mittelpunkte der Platte wurde zu 803,5 mm, der Winkel zwischen seiner Axe und der des Theodoliths zu 68° 17′ 5″ bestimmt. Sodann wurde eine Natriumflamme so aufgestellt, dass die Platte ihr Licht in das Fernrohr reflectirte, bei passender Einstellung des letzteren erschienen dann die Streifen. Der Winkel ψ, den sie im Fernrohr mit der Verticalebene bilden müssen, ist oben durch Gleich. (15) bestimmt, während die Tangente des Winkels zwischen dem Bild einer zur Kante des Keils parallelen Geraden und der Verticalebene durch den Ausdruck $-\cos\varphi/\cos\alpha.\sin\varphi$ gegeben ist; letzterer Winkel müsste nach Hrn. Wangerin auch der der Streifen sein. Bei den Beobachtungen wurde nun von der Stellung, wo $\varphi = o$ ist, d. h. wo die Kante des Keils auf der Seite des Beobachters senkrecht auf der Einfallsebene steht, ausgegangen; hier machen auch die Streifen im Fernrohr einen Winkel von 90° mit der Verticalen. Nachdem ein Faden des Fadenkreuzes ihnen parallel gestellt war, wurde die Alhidade des Theodoliths und mit ihr die Platte um einen bestimmten Winkel α gedreht, der Faden wieder mit den Streifen zur Deckung gebracht und die dazu nöthige Drehung an dem Theilkreise des Fernrohrs abgelesen. Ich gebe in der folgenden Tabelle (p. 570)

Digitized by Google

die Resultate einiger solcher Messungen[1]); wenn auch — hauptsächlich einiger Unvollkommenheiten in der experimentellen Zusammenstellung wegen — in ihnen noch nicht die Genauigkeit erreicht ist, die erreicht werden kann, so genügen sie zur Entscheidung unserer Frage doch vollkommen.

φ	Winkel der Streifen		Winkel der Keilkante
	beobachtet	berechnet	
60	125,45°	125,45°	122,65°
80	162,85°	161,27°	154,52°
100	32,13°	31,55°	25,48°
120	59,75°	59,78°	57,35°

Handelt es sich blos darum, die Drehung der Streifen experimentell nachzuweisen, ohne dass es auf Messungen ankommt, so kann man in einfacher Weise ein sehr in die Augen fallendes Resultat erhalten. Ich will den Versuch so beschreiben, wie ich ihn in der Sitzung der Marburger naturforschenden Gesellschaft (am 4. März d. J.) vorgeführt habe. Die eben beschriebene Glasplatte wurde mit dem Messingklotz, auf dem sie befestigt ist, vertical aufgestellt, sodass die Kante des Keils horizontal verlief. Dieser Kante parallel war nahe über der Platte ein dünner Draht gespannt und mit etwas Klebwachs an dem Klotze befestigt. In gleicher Höhe war in einer Entfernung von 5—6 m ein Fernrohr so aufgestellt, dass seine Richtung mit der Normalen der Platte einen Winkel etwa 60—70 Grad bildete. In demselben erschienen die Streifen dem Drahte vollkommen parallel, näherte man sich aber dann, mit freiem Auge beobachtend, der Platte bis zur deutlichen Sehweite, so bildeten die Streifen jetzt einen sehr erheblichen Winkel mit dem Drahte, wurde die Platte um ihre Normale um 180° gedreht, sodass die

1) In meiner in den Marburger Sitzungsberichten veröffentlichten Abhandlung war bei den als „berechnet" angegebenen Werthen ein Fehler mit untergelaufen, indem bei ihrer Ableitung w statt w^2 in Formel (15) gesetzt war. Derselbe ist jetzt verbessert, und es stimmen nun die erste und die letzte Beobachtung, bei welchen auch die Streifen am schärfsten sind, vortrefflich mit der Rechnung überein. Bei den anderen Beobachtungen waren die Streifen ziemlich undeutlich, was wohl auch zu der weniger guten Uebereinstimmung beigetragen hat.

Digitized by Google

dünnere Seite nach oben gerichtet war, wenn es vorher die dickere war, oder umgekehrt, so wichen die Streifen um denselben Winkel nach der entgegengesetzten Seite vom Drahte ab, während sie ihm im Fernrohr natürlich unverändert parallel blieben.

II. *Ueber die Dispersion des Aragonits nach arbiträrer Richtung; von Victor v. Lang.*

(Aus dem 83. Bde. der Sitzungsber. der Acad. d. Wiss. II. Abth., vom 31. März 1881; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

I. Ich habe vor einiger Zeit[1]) ein horizontales Goniometer mit zwei concentrischen Axen beschrieben: die innere trägt Nonius und Prismentisch, die äussere Kreis und Fernrohr. Die Collimatorspalte ist fest mit dem Massiv des Instrumentes verbunden. Unter anderen Vortheilen, die dieses Goniometer bietet, ist auch der, dass man damit leicht den Lichtstrahl senkrecht auf die erste Prismenfläche einfallen lassen kann. Ist nämlich R die Ablesung bei Beobachtung des von der ersten Prismenfläche reflectirten Bildes, S aber die Ablesung bei directer Anvisirung der Spalte, so braucht man das Prisma nur um den Winkel $90^0 + \frac{1}{2}(R - S)$ zu drehen, um die gesuchte Stellung zu erhalten. Bei dieser Stellung wird der Lichtstrahl an der ersten Prismenfläche nicht gebrochen, und seine farbigen Bestandtheile haben auch im Prisma alle eine gemeinsame Wellennormale.

Dies gestattet, die Dispersion des Lichtes nach einer beliebigen Richtung eines doppeltbrechenden Krystalles zu untersuchen. Ich habe einen derartigen Versuch an einem Aragonitprisma ausgeführt, dessen eine Seite senkrecht zum Prisma (110) von $63^0\,50'$ ist, während die andere Seite in der Zone (110,001) gegen die erste um beiläufig 30^0 geneigt ist. Letztere Fläche wurde nun zur Einfallsfläche gemacht und Sonnenlicht senkrecht darauf fallen gelassen. Das Licht,

1) V. v. Lang, Phil. Mag. (5) **7**. p. 136. 1879.

Digitized by Google

durchsetzt dann den Aragonit in einer ganz allgemeinen Richtung und gibt beim Austritte aus demselben natürlich zwei Spectren, deren Dispersionsverhältnisse eben studirt werden sollten.

Eine Schwierigkeit bestand in der Politur der Flächen des Prismas. Von dem einen Optiker erhielt ich zwar das Prisma sehr schön polirt, aber mit convexen Flächen, der andere schliff wohl die Flächen eben, konnte sie aber nur höchst mangelhaft poliren. Zuletzt machte ich mich selbst daran, das Prisma mit Hülfe einer äusserst schwach matten Glastafel in den gewünschten Zustand zu bringen. Im ganzen ging dies auch ziemlich gut, nur würde die Herstellung der höchsten Politur noch längere Ausdauer erfordert haben. Die Folge war, dass ich die Linie *H* nicht mit Sicherheit beobachten konnte und mich auf die Bestimmung der Linien $a - G$ beschränken musste.

II. Bestimmung des brechenden Winkels. Da im gegenwärtigen Falle der Prismenwinkel von der Temperatur abhängig ist, so wurden zuerst Bestimmungen desselben bei verschiedenen Temperaturen unternommen, um spätere Beobachtungen auf dieselbe Temperatur reduciren zu können. Die späteren Beobachtungen wurden jedoch erst angestellt, nachdem das Prisma von neuem geschliffen worden war, wodurch sich sein Winkel um ein Geringes änderte. Diese Aenderung ist jedoch auf die kleine Temperaturcorrection ohne Einfluss, und die gefundene Correction kann ohne weiteres auf die Beobachtungen des definitiven Winkels angewandt werden.

Folgendes sind die Mittel aus je drei Beobachtungen:

Datum	t	A beobachtet
1881 I. 8	15,4° C.	30° 35′ 27″
9	17,6	46
10	18,7	56
11	20,2	36 10.

Werden diese Beobachtungen als lineare Function der Temperatur mit Hülfe der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, so findet man:

$$A = 30° 33′ 8″ + 9″.t$$

und hieraus:

Digitized by Google

t	A berechnet	Beob.-Rechn.
15,4° C.	30° 35′ 26,6″	−0,4″
17,6	46,4	+0,4
18,7	56,3	+0,3
20,2	9,8	−0,2

Die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ist also ganz befriedigend.

Zur Bestimmung des definitiven brechenden Winkels wurden folgende Beobachtungen angestellt, welche nach der vorhergehenden Formel auf die Temperatur von 17,5° C. reducirt wurden:

Datum	t	A	17,5° C.
1881 II. 15	17,1° C.	30° 28′ 57	30° 28′ 61″
15	17,1	46	50
17	16,8	57	63
17	16,7	57	64
21	19,0	29 13	59,5
21	17,7	28 59	57
21	17,0	54	49,5
		Mittel	30° 28′ 58″.

Nahezu denselben Mittelwerth erhält man aber auch, wenn man aus den nicht reducirten Beobachtungen für t und A das Mittel nimmt, wie wir dies bei Bestimmung der Ablenkung zu thun gezwungen sind.

III. Bestimmung der Ablenkung. Die Bestimmung der Ablenkung für die verschiedenen Fraunhofer'schen Linien wurde in zwei Theile getheilt. Zuerst wurden nur die Unterschiede der Ablenkungen gegen die Linie D bestimmt, und dann erst der absolute Werth für diese Linie ermittelt. Da das Prisma doch nicht ganz vollkommen war, so war es nämlich bei Beobachtung des Spectrums wünschenswerth, das Beobachtungsfernrohr ganz wenig zu verstellen, um die grösste Schärfe der Linien zu erzielen. Nachdem aber das Fernrohr etwas verstellt war, konnte es nicht mehr zur Bestimmung des absoluten Werthes der Ablenkung dienen. Dieser konnte aber mit unverstelltem Fernrohre und mit Hülfe der Natriumflamme unabhängig von der Sonne zu beliebiger Zeit ermittelt werden.

Bei den nachfolgenden Beobachtungen über die Dispersion wurde also die erste Prismenseite nach angegebener

Digitized by Google

Methode senkrecht zum einfallenden Lichtstrahle gestellt. Die folgenden Zahlen sind Mittel aus je zwei Beobachtungsreihen, indem das Spectrum einmal vom rothen Ende her, dann umgekehrt gemessen wurde.

Langsamere Welle:

	1881. II. 15	II. 21	II. 23	Mittel
	17,0° C.	17,8	17,7	17,5
a	−21′ 9″	21′ 7″	21′ 3″	−21′ 6″
B	17 11	17 7	17 2	17 7
C	12 26	12 17	12 26	12 23
D	0 0	0 0	0 0	0 0
E	+16 5	15 57	16 4	+16 2
F	20 10	29 56	30 4	30 3
G	57 0	56 56	56 43	56 53.

Schnellere Welle:

	1881. II. 15	II. 21	II. 23	Mittel
	17,1° C.	17,8	17,7	17,5
a	−17′ 33″	17′ 24″	17′ 34″	−17′ 20″
B	14 20	14 18	14 8	14 15
C	10 25	10 11	10 20	10 19
D	0 0	0 0	0 0	0 0
E	+13 13	13 23	13 15	13 17
F	25 3	25 2	24 51	24 59
G	47 2	47 8	46 59	46 3.

Für die absoluten Werthe der Ablenkung der Linie *D* wurde gefunden:

	t	langsamere W.	schnellere W.
1881. II. 17	17,0° C.	28° 1′ 31″	26° 0′ 42″
17	16,8	1 40	1 3
21	19,0	0 33	0 7
21	17,1	1 36	1 7
Mittel	17,5	28° 1′ 20″	26° 0′ 45″

IV. Berechnung des Brechungsquotienten. Aus den vorhergehenden Beobachtungen erhält man für die Ablenkungen Δ der einzelnen Linien und für die daraus folgenden Werthe der Brechungsquotienten n:

Langsamere Welle			Schnellere Welle.		
	Δ_1	n_1		Δ_2	n_2
a	27° 40′ 14″	1,674 573	*a*	25° 43′ 15″	1,638 189
B	44 13	675 751	*B*	46 30	639 225
C	48 57	677 179	*C*	50 26	640 477
D	28 1 20	680 900	*D*	26 0 45	643 750
E	17 22	685 684	*E*	14 2	647 942
F	31 23	689 833	*F*	25 44	651 614
G	58 13	697 709	*G*	57 46 48	658 177

Digitized by Google

Es war mir im Anschlusse an frühere Rechnungen[1]) von Interesse, zu sehen, wie weit auch in diesem allgemeinen Falle die Cauchy'sche Dispersionsformel mit Beibehaltung dreier Glieder die Beobachtungen darzustellen im Stande wäre. Zur Berechnung verwandte ich wieder die von Ditscheiner gegebenen Werthe, nur für die Linie *a*, welche derselbe leider nicht beobachtete, benutzte ich die von van der Willigen gegebene Zahl 0,718 957 μ. Die Berechnung der Formel:

$$n = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4}$$

mit Hülfe der Methode der kleinsten Quadrate ergab folgende Werthe der Constanten:

	langsamere	schnellere Welle
a . . .	1,661 771 7	1,626 516 9
b . . .	0,006 583 450	0,006 102 143
c . . .	0,000 016 652 30	−0,000 040 397 80.

Rechnet man mit diesen Constanten die Brechungsquotienten zurück, so erhält man folgende Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung ($B - R$), wobei dieselben in Einheiten der sechsten Decimale ausgedrückt sind:

	langsamere	schnellere W.		langsamere	schnellere W.
a . . .	+ 2,6	+18,0	E . . .	+ 4,7	−12,4
B . . .	−27,6	−24,7	F . . .	−84,3	+ 8,2
C . . .	+29,8	+ 7,9	G . . .	+34,6	− 0,6.
D . . .	+40,5	+ 3,4			

Die Uebereinstimmung ist den vorstehenden Zahlen zufolge von derselben Art, wie ich sie bei der Berechnung der Beobachtungen Fraunhofer's am Flintglase Nr. 23 und am destillirten Wasser gefunden habe.

III. *Bemerkungen zu den Arbeiten des Herrn Lamansky über Fluorescenz; von Oscar Lubarsch.*

Die Polemik, welche Hr. Lamansky in Paris für die allgemeine Gültigkeit des Stokes'schen Gesetzes in

1) V. v. Lang, Wien. Ber. 82. p. 174. 1880.

Digitized by Google

Wied. Ann. fortführt[1]), zwingt mich, seine neuen Versuche wiederum einer Kritik zu unterwerfen; einmal, weil der Genannte meinen Namen bei Gelegenheit seiner letzten Notiz speciell erwähnt, und dann, weil seine Versuche jedenfalls früher angestellt sind als die letzten von Hrn. Lommel und mir selbst veröffentlichten.

Was zunächst die Bemerkungen des Hrn. Lamansky über meine im Aprilheft 1880 veröffentlichte Abweisung seiner Versuche und der daraus gezogenen Folgerungen betrifft[2]), so beschränkt sich Hr. Lamansky darauf, gegen meine Behauptung, er habe bei den genannten Versuchen die Dicke der fluorescirenden Schicht nicht berücksichtigt, seine eigenen Worte anzuführen: „Dans mes recherches, j'ai pris les fluides à différents états de concentration et en couches de différentes épaisseurs; le résultat a toujours été le même." Ich habe allerdings nie daran gezweifelt, dass Hr. Lamansky mit verschiedenen Dicken und Concentrationsgraden gearbeitet hat, aber über die wirkliche Dicke der fluorescirenden Schicht hat er gar keine Angaben gemacht, und darauf kommt es hierbei gerade an, weil man nur dann die absorbirende Wirkung der fluorescirenden Flüssigkeit auf das ausstrahlende Fluorescenzlicht beurtheilen könnte. Ausserdem war meine so angefochtene Behauptung ja nur eine von mir selbst als nebensächlich bezeichnete; nebensächlich, weil ich damit eben nur versuchte, für die notorischen Fehler der von Hrn. Lamansky erhaltenen Resultate eine Erklärung zu finden. Auf meinen eigentlichen Einwurf aber, nämlich die Nachweisung der Fehler selbst, hat Hr. Lamansky zu meinem Bedauern gar kein Wort der Erwiderung. Ich muss daher, indem ich auf die Ausführungen meines damaligen Aufsatzes verweise, meine dort aufgestellten Behauptungen in ihrem ganzen Umfange aufrecht erhalten. Was die neuere Arbeit des Hrn. Lamansky angeht, so beginnt derselbe damit, dass er für das auf die fluorescirende Flüssigkeit projicirte Spectrum den von Hagenbach, Lom-

1) Lamansky, Wied. Ann. **11.** p. 908. 1880.
2) Lubarsch, Wied. Ann. **9.** p. 665. 1880.

Digitized by Google

mel und mir selbst im Einverständniss angenommenen Namen „fluorescirendes Spectrum“ verwirft und statt dessen „Fluorescenzspectrum“ setzt, also die Benennung, welche wir dem Spectrum des Fluorescenzlichtes (dem „derivirten“ Spectrum von Stokes) gaben. Die Behauptung ferner, dass die in einem Glasgefäss beobachtete Flüssigkeit die Erscheinungen nicht in derjenigen reinen Form zeige, wie die Methode des Hrn. Lamansky, ist unrichtig; denn diese Methode zeigt, wie wir in der früheren Arbeit gesehen haben und weiter unten wieder sehen werden, die Erscheinungen in einem getrübten Zustande. Weiterhin gibt Hr. Lamansky an, „jedes Fluorescenzspectrum (fluorescirendes Spectrum) wäre vollkommen einfarbig und hätte eine bestimmte, für das Fluorescenzlicht des betreffenden Körpers charakteristische Farbe.“ Dies ist nach den Beobachtungen von Lommel und von mir selbst falsch und bezieht sich bekanntlich nur auf die von der Stokes'schen Regel abweichenden Körper, nicht aber auf die Mehrzahl der fluorescirenden Substanzen, welche jener Regel folgen. Hr. Lamansky hat sicher nicht überlegt, dass, wenn seine Beobachtung wirklich richtig wäre, dieselbe gerade gegen das Stokes'sche Gesetz sprechen würde; denn dieses verlangt ja gerade abweichende Färbung des fluorescirenden Spectrums in dem am wenigsten brechbaren Theile desselben. Die weitere Beobachtung, dass das fluorescirende Spectrum, von der Seite betrachtet, treppenartig aussieht, d. h. dass die verschiedenen Spectralfarben verschieden tief in die fluorescirende Flüssigkeit eindringen, ist durchaus nicht neu. Diese Erscheinung ist schon von Stokes in seiner ersten Untersuchung: „Ueber die Veränderung der Brechbarkeit des Lichtes“ angegeben und von sämmtlichen späteren Beobachtern besprochen worden. Hr. Lamansky sagt aber noch an dieser Stelle: „Die Strahlen von kleiner Wellenlänge (soll wohl heissen: die von Strahlen kleiner Wellenlänge erregten Strahlen) kommen aus grösserer Tiefe als die Strahlen von grösserer Wellenlänge.“ Diese Angabe zeigt, dass Hr. Lamansky noch weit von einer richtigen Vorstellung über das Wesen des vorliegenden Vor-

Digitized by Google

ganges entfernt ist; denn es ist allgemein bekannt, dass das stärkere oder schwächere Eindringen des erregenden Lichtes in die fluorescirende Flüssigkeit nur von der Absorptionsfähigkeit derselben für die betreffenden Strahlen, nicht aber von der Wellenlänge an sich abhängt, dass also z. B. die am stärksten absorbirten Strahlen fast gar nicht, dagegen die ihnen zu beiden Seiten benachbarten stärker eindringen. Das treppenartige Aussehen des fluorescirenden Spectrums entgeht dem Beobachter auch durchaus nicht, wie Hr. Lamansky meint, wenn man das Spectrum, statt auf die freie Oberfläche, auf eine Glaswand projicirt, hinter der die Flüssigkeit sich befindet; schon Stokes hat die vorliegende Erscheinung gerade auf diese Art beobachtet.[1])

Die nun folgenden Angaben über den Beginn der Fluorescenz im reinen Spectrum für Magdalaroth, Fluoresceïn und Eosin sind zu wenig präcise gegeben; ferner ist eine Anwendung des Glan'schen Photometers zur Bestimmung der Maxima im fluorescirenden Spectrum wohl nicht nöthig, weil dieselben von früheren Beobachtern bereits öfters bestimmt sind, und ihre Beziehung zu den Absorptionsmaximis ja genügend bekannt ist.

Hinsichtlich der Behauptung, dass „die Dicke der Schicht oder die Concentration der Flüssigkeit einen wesentlichen Einfluss auf die Ausdehnung der Fluorescenzspectra nicht hat," möchte ich auf die einschlägigen Ausführungen von Lommel[2]) verweisen.

Es folgen sodann die numerischen Angaben über die Grenzen der „Fluorescenzspectra" (dieser Name also hier wieder im ursprünglichen Sinne) von Magdalaroth, Fluoresceïn und Eosin. Ich habe dieselben der Einfachheit wegen auf die Bunsen'sche Scala reducirt und finde demnach bei Hrn. Lamansky:

Magdalaroth .	40 — 53
Fluoresceïn .	53 — 82
Eosin	47 — 69

1) Stokes, Pogg. Ann. Ergbd. **4.** p. 225. § 59 u. 60. 1852.

2) Lommel, Pogg. Ann. **160.** p. 82. 1877 u. Wied. Ann. **10.** p. 634. 1880.

Digitized by Google

Dagegen haben sämmtliche frühere Forscher gefunden:

Magdalaroth .	28 — 57
Fluorescein .	30 — 86
Eosin . . .	28 — 76.

Hieraus folgt also, dass, wenn auch die Fehler, die Hr. Lamansky bei der vorliegenden Arbeit gemacht hat, etwas weniger hervortreten als die in seiner früheren Abhandlung vorkommenden, seine Angaben für feinere Untersuchungen doch noch nicht genügen können. Hinsichtlich der Gründe der neuen Fehler verweise ich auf das in meiner früheren Arbeit darüber gesagte. Jedenfalls zeigen aber die fehlerhaften Resultate, dass auch die neue Methode (entgegen der Ansicht, die Hr. Lamansky selbst auspricht) an denselben Mängeln krankt, wie seine frühere.

Die Versuche endlich, welche Hr. Lamansky anstellt, um die allgemeine Gültigkeit der Stokes'schen Regel zu beweisen, haben den grossen Fehler, dass die Voraussetzungen derselben eine Ausnahme von dem genannten Gesetze von vornherein ausschliessen.

Wenn man nämlich beweisen will, dass, wie Stokes selbst sich ausdrückt, „die Brechbarkeit des erregenden Lichtes stets die obere Grenze bilde für die des erregten", so muss man doch vor allen Dingen dafür sorgen, dass das Gegentheil, nämlich eine etwaige Erhöhung der Brechbarkeit, auch möglich ist; man muss also das erregende Licht so wählen, dass seine Brechbarkeit kleiner ist, als die überhaupt mögliche höchste Brechbarkeit des durch Sonnenlicht hervorgerufenen Fluorescenzlichtes. Nur in diesem Falle, d. h. wenn das erregende Licht dem kritischen Gebiete zwischen der Anfangsstelle im fluorescirenden Spectrum und der obersten Grenze des typischen Fluorescenzspectrums (derivirten Spectrums) angehört, kann man über die vorliegende Frage entscheiden. Wer dagegen zu diesen Versuchen Licht anwendet, dessen Brechbarkeit grösser ist als die der angegebenen Grenze, darf sich nicht wundern, wenn das Fluorescenzlicht stets weniger brechbare Bestandtheile zeigt. Hr. Lommel hat auch in einer äusserst

Digitized by Google

klaren Auseinandersetzung[1]), welche noch dazu gerade gegen eine Arbeit des Hrn. Lamansky[2]) gerichtet war, auf den eben erwähnten Umstand aufmerksam gemacht. Trotzdem gebraucht Hr. Lamansky durchweg nur erregendes Licht, dessen Brechbarkeit grösser ist als die der brechbarsten Strahlen des entsprechenden typischen Fluorescenzspectrums und schliesst trotzdem aus den erhaltenen Resultaten ohne weiteres, dass das Stokes'sche Gesetz allgemein richtig sei. Es ist gar nicht nöthig, dass ich hier alle Zahlen der einschlägigen Tabelle[3]) in Bunsen'sche Grade umrechne; es genügt anzugeben, dass beim Fluoresceïn die oberen Grenzen des erregenden Lichtes zwischen 138 und 250 der Lamansky'schen Scala schwanken, während Hr. Lamansky selbst vorher 138 als obere Grenze des typischen Fluorescenzspectrums angibt; dass ferner beim Magdalaroth das erregende Licht die oberen Grenzen 112 bis 250, beim Eosin 141 bis 243 innehält, während die obere Grenze des zugehörigen typischen Fluorescenzspectrums dort 54, hier 103 ist. Man sieht also, dass Hr. Lamansky das von Lommel ihm gegenüber betonte, hier allein zur Sprache kommende kritische Gebiet des Spectrums gar nicht einmal in Betracht gezogen hat; er schliesst bei seiner Untersuchung die Möglichkeit einer Ausnahme von dem Gesetze, dessen Richtigkeit er beweisen will, von vornherein aus.

Auch die neuen Versuche des Hrn. Lamansky beweisen demnach für oder gegen die allgemeine Gültigkeit der Stokes'schen Regel gar nichts; ich muss zu meinem Bedauern auch an diesem Orte den Vorwurf wiederholen, den ich ihm am Ende meiner früheren Arbeit gemacht hatte.

Berlin, im September 1881.

1) Lommel, Wied. Ann. 8. p. 247. 1879.
2) Lamansky, Compt. rend. 86. p. 1192. 1879.
3) Vgl. l. c. p. 912.

Digitized by Google

IV. *Obere Grenze für die kinetische Energie der bewegten Electricität; von H. R. Hertz.*

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich aus Versuchen über die Intensität von Extraströmen die Folgerung ziehen können, dass die kinetische Energie der electrischen Strömung von der magnetischen Dichte 1 in einem kupfernen Leiter kleiner sei als 0,008 mg mm^2/sec^2. Diese Folgerung konnte indessen nur unter der Voraussetzung gezogen werden, dass eine gewisse Beziehung zwischen dem specifischen Widerstande der Metalle und der Dichte der Electricität in ihnen nicht bestehe. In der vorliegenden Arbeit will ich einen Versuch beschreiben, den ich gleichfalls in der Absicht, eine kinetische Energie der Strömung nachzuweisen, und gleichfalls mit negativem Resultate angestellt habe, welcher aber vor den früheren Versuchen die Vortheile bietet, erstens directer zu sein, zweitens einen kleineren Werth für die obere Grenze zu liefern, und drittens, diesen Werth ohne weitere Beschränkung zu ergeben.

Es sei eine dünne Metallplatte von der in Taf. V Fig. 2 dargestellten Form zwischen den Electroden A und B durchflossen von einem Strome von möglichst grosser Dichtigkeit, es seien ferner die Punkte C und D mit einem feinen Galvanometer verbunden und das System so regulirt, dass kein Strom das Galvanometer durchfliesst. Wird nun die Platte um eine durch ihren Mittelpunkt gehende, zu ihrer Ebene senkrechte Axe in Rotation versetzt, so muss, falls sich die Electricität mit träger Masse bewegt, die Strömung von der Richtung AB seitlich abzuweichen bestrebt sein, aus derselben mechanischen Ursache, welche auf der rotirenden Erde die Passatwinde von der Richtung des Meridians abweichen lässt. Die Folge dieses Bestrebens ist eine Potentialdifferenz zwischen den Punkten C und D oder ein Strom im Galvanometer. Dieser Strom muss seine Richtung ändern mit der Richtung der Drehung; ist diese Richtung die des

1) H. R. Hertz, Wied. Ann. **10.** p. 414. 1880.

Digitized by Google

Uhrzeigers, und geht gleichzeitig der Strom in der Platte von A nach B, so muss er die Galvanometerleitung ausserhalb der Platte von D nach C durchfliessen, wie es die Pfeile andeuten.

Qualitativ muss die genannte Wirkung eintreten, welches auch die Natur des galvanischen Stromes ist, vorausgesetzt nur, dass mit demselben eine solche Bewegung träger Masse verbunden ist, welche mit der Richtung des Stromes ihre eigene Richtung ändert. Die Schwierigkeit des Versuchs besteht in der Herstellung von vier hinreichend sicheren und ruhigen Zuleitungen bei schneller Rotation; diese Schwierigkeit habe ich so weit überwunden, dass gleichzeitig eins der feinsten Galvanometer, eine Geschwindigkeit von 30 Umdrehungen in der Secunde und eine Potentialdifferenz von 1 Daniell zwischen A und B benutzt werden konnte. Dabei war eine Ablenkung der Nadel, welche einer trägen Masse entsprechen würde, nicht nachzuweisen; lege ich die Weber'sche Anschauung zu Grunde, so kann ich mittelst der unten angegebenen Betrachtung aus meinen Versuchen die Folgerung ziehen, dass die kinetische Energie μ einer Strömung von der magnetischen Dichte 1 in einem Cubikmillimeter eines silbernen Leiters die Grösse von 0,00002 mg mm^2/sec^2 nicht wesentlich überschreiten kann.

In Bezug auf die Ausführung des Versuchs ist das Folgende zu erwähnen. Als Metallplatte wählte ich die Belegung einer nach dem Liebig'schen Verfahren versilberten Glasplatte, die Form derselben ist in Fig. 2 Taf. V dargestellt, die Entfernung AB betrug etwa 45 mm, die Entfernung CD 25 mm. Die Zuleitungsdrähte waren zunächst an Platinplättchen angelöthet, diese wurden mittelst kleiner Schrauben, die das Glas durchsetzten, gegen die Belegung angepresst; um eine gleichmässigere Berührung zu erzielen, war zwischen die Belegung und die Plättchen eine Schicht Goldschaum gebracht. Der electrische Widerstand war anfangs gleich 5,4 S.-E. in der Richtung AB und gleich 3,5 S.-E. in der Richtung CD, aus unbekannten Gründen nahmen diese Widerstände mit der Zeit ab und wurden nach einigen Wochen resp. gleich 4,8 S.-E. und 3,1 S.-E. gefunden. Aus

Digitized by Google

dem Verhältniss dieser Widerstände und aus besonderen Versuchen war zu ersehen, dass der Uebergangswiderstand an den Zuleitungen keinen wesentlichen Theil des gesammten Widerstandes bildete. Die Regulirung des Systems zu dem Zwecke, die Nadel auf Null zu bringen, geschah zunächst durch Abschaben des Silbers an einzelnen Stellen des Randes; da indessen eine dauernde Abgleichung von hinreichender Schärfe aus verschiedenen Ursachen unmöglich war, so schaltete ich zwischen A und C und zwischen C und B Zweigleitungen von einigen Hundert S.-E. Widerstand ein, durch deren Abgleichung die Nadel jederzeit, so weit es überhaupt wünschenswerth schien, auf Null zurückgeführt werden konnte.

Um eine geschwinde Rotation der Glasplatte zu ermöglichen, war dieselbe auf einer Messingscheibe befestigt, die belegte Fläche war der Scheibe zugekehrt und nur durch eine möglichst dünne Luftschicht von derselben getrennt. Die Scheibe ihrerseits bildete das eine Ende einer horizontalen stählernen Axe, die in zwei Lagern so befestigt war, dass ihre beiden Enden zugänglich blieben. Die Zuleitung zum Galvanometer fand unmittelbar an der Glasplatte statt, die Zuleitung zur stromgebenden Kette am anderen Ende der Axe, die Leitungen von hier bis zu den Punkten A und B waren gebildet durch die Axe selbst und durch einen in einer Durchbohrung der Axe liegenden Draht. Die Vorrichtung, durch welche auf jedem Ende der letzte Uebergang von den bewegten zu den ruhenden Theilen vermittelt wurde, ist in Fig. 3 Taf. V dargestellt. Durch ein genau centrirtes Stück einer sehr dünn ausgezogenen Glasröhre ist ein feiner Platindraht geführt, ein zweiter Platindraht ist um die Glasröhre herumgeschlungen, die Röhre mit den Drähten durchsetzt ein Quecksilbergefäss und mündet in einem zweiten derart, dass in dem Quecksilber des letzteren der erstgenannte und im Quecksilber des ersteren der letztgenannte Draht rotirt. Das Glasröhrchen war mittelst Siegellacks auf der einen Seite der Axe gegen die Glasplatte, auf der anderen an der Axe selbst befestigt. Da der Durchmesser der Windungen des Drahtes B nur ungefähr $^1/_2$ mm

Digitized by Google

betrug, so bewegte sich das Platin gegen das umgebende Quecksilber auch bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 100 Umdrehungen in der Secunde nur mit einer Geschwindigkeit von 160 mm/sec. Der Erfolg war ein guter, denn auch bei der genannten Geschwindigkeit zeigte sich kein Uebergangswiderstand, und die durch Erwärmung erzeugten Störungen waren eben wahrnehmbar und klein gegen andere unvermeidliche. Die Rotation wurde der Axe mitgetheilt durch einen Schnurlauf, welcher sie mit der schnellsten Axe eines Becquerel'schen Phosphoroskops verband, sodass sie doppelt so schnell als jene lief. Die Kurbel des Phosphoroskops wurde mit der Hand gedreht, einer Umdrehung derselben entsprachen 290 Umdrehungen der Axe. Da die ganze Vorrichtung so leicht als möglich gebaut war, konnten auch grosse Geschwindigkeiten schnell erzeugt und wieder aufgehoben werden. Das angewandte Galvanometer war ein Siemens'sches mit einem astatischen Systeme von zwei Glockenmagneten und vier Rollen von zusammen ca. 7 S.-E. Widerstand. Die Astasie konnte durch äussere Magnete beliebig weit getrieben werden, bei den definitiven Versuchen war die Empfindlichkeit eine solche, dass einer Potentialdifferenz von ein Milliontel Daniell an den Punkten D und C ein Ausschlag von 32 Scalentheilen entsprach. Dabei war die Bewegung der Nadel aperiodisch, eine neue Ruhelage nahm dieselbe nach etwa 8 Secunden mit einer für die vorliegenden Versuche hinreichenden Genauigkeit an. Der Strom wurde geliefert durch ein Daniell'sches Element und mittelst einer gewöhnlichen Tangentenbussole gemessen. In die Leitung zum Galvanometer und zur Kette war je ein Commutator eingeschaltet.

Nachdem der Strom so lange durch die Platte geleitet war, dass eine weitere Erwärmung derselben nicht stattfand, wurde mittelst der äusseren Widerstände zwischen A, C und B die Nadel des Galvanometers nahezu in ihre natürliche Ruhelage gebracht. Es wurde sodann der Kurbel des Phosphoroskops eine möglichst gleichmässige einmalige Umdrehung ertheilt, die im Durchschnitt 8—9 Secunden erforderte und durch eine automatische Arretirung ihr Ende

Digitized by Google

erreichte. Dabei wich die Nadel im allgemeinen von der Ruhelage aus, ihre Stellung zu Ende der Rotation wurde notirt. Nach Aufhören der Rotation ging indessen die Nadel fast nie in die ursprüngliche Ruhelage zurück, sondern in eine neue Ruhelage über, die, sobald sie erreicht war, nach etwa 6—8 Secunden gleichfalls abgelesen wurde. Den Abstand derselben von der ursprünglichen will ich den dauernden Ausschlag nennen; unter augenblicklichem Ausschlag soll verstanden sein der Abstand der Stellung der Nadel zu Ende der Rotation vom Mittel zwischen der ursprünglichen und der schliesslichen Ruhelage. Den augenblicklichen Ausschlag wollen wir ansehen als Maass desjenigen Stromes, dessen Ursachen nur während der Rotation wirken, wie z. B. der Einfluss träger Masse; während der dauernde Ausschlag den nach Beendigung der Rotation noch andauernden Störungen zugeschrieben werde. Anspruch auf Genauigkeit hätte diese Rechnungsweise nur dann, wenn die Rotation eine gleichförmige und der dauernde Ausschlag klein wäre, was beides in den Versuchen nicht zutraf, indessen waren die Störungen zu mannichfaltig und die Ausschläge zu unregelmässig, als dass eine nähere Discussion möglich gewesen wäre.

Schon die ersten Versuche zeigten nun, dass ein Einfluss träger Masse, welcher die unvermeidlichen Störungen bedeutend überwöge, jedenfalls nicht vorhanden war. Um einen solchen dennoch nachzuweisen, resp. einen möglichst kleinen Werth der oberen Grenze zu finden, stellte ich immer einen Satz von acht Beobachtungen zusammen, bei welchen die Richtung der Drehung von Beobachtung zu Beobachtung, die Richtung der Leitung zum Galvanometer von je zwei zu zwei Beobachtungen, endlich die Richtung des Stromes in der Platte von den vier ersten gegen die vier letzten Beobachtungen abwechselte. Ein solches System von acht Beobachtungen will ich einen Versuch nennen. Durch passende Combination der Beobachtungen liess sich nun für jeden Versuch die mittlere Wirkung der einzelnen störenden Ursachen berechnen. Es musste sich nämlich in den Ausschlägen vorfinden und aus denselben eliminiren lassen:

Digitized by Google

1) ein Theil, welcher sein Vorzeichen ändert nur mit der Umschaltung der Leitung zum Galvanometer, nicht mit der Richtung der Drehung oder der Leitung zur Kette. Derselbe konnte seinen Ursprung nur in einer durch die schnelle Rotation erzeugten electromotorischen Kraft in der Contactstelle zur Galvanometerleitung haben. Insofern diese Kraft eine thermoelectrische war, musste der entsprechende Ausschlag ein dauernder sein;

2) ein Theil, dessen Zeichen abhing von der Richtung der Leitung zum Galvanometer und zur Kette, hingegen nicht von der Richtung der Drehung. Derselbe konnte verschiedene Ursachen haben:

a) die Spannung der Platte infolge der beträchtlichen Centrifugalkraft, die Wirkung kann nur im augenblicklichen Ausschlage erscheinen;

b) eine gleichmässige Temperaturänderung der ganzen Platte infolge der Rotation, die Wirkung erscheint im dauernden Ausschlag;

c) eine Aenderung der Verhältnisse der Widerstände AC/BC und AD/BD während der Dauer der Beobachtung aus anderweitigen Ursachen. In der That änderte sich die Ruhelage der Nadel, auch wenn keine Rotation stattfand, langsam, aber stetig und stark genug, dass der dadurch verursachte Fehler von der Ordnung der übrigen war. Die Wirkung macht sich im dauernden Ausschlag geltend.

3) ein Theil, dessen Vorzeichen ausser von den Richtungen der Leitungen auch von der Richtung der Rotation abhängt:

a) käme im augenblicklichen Ausschlag ein solcher Theil vor, so wäre für denselben wohl keine andere Ursache anzugeben, als eine Trägheit der bewegten Electricität;

b) im dauernden Ausschlag kann ein solcher Theil dadurch entstehen, dass bei der Rotation zwei diagonal gegenüber liegende Zweige der Brücke vorangehen, zwei andere folgen, erstere sich also infolge des Luftzugs stärker als letztere abkühlen. Da die leitende Silberschicht der Messingscheibe sehr dicht anlag, hatte ich eine solche Wirkung nicht vermuthet, sie zeigte sich aber zunächst sehr stark und war um so

Digitized by Google

unbequemer, als sie sich von der Wirkung einer trägen Masse nur durch ihr Andauern nach beendigter Rotation unterschied. Indem ich die Platte und Messingscheibe mit Baumwolle und einer Papiertrommel umgab, verminderte ich die Störung beträchtlich, eine weitere Verminderung trat ein, als ich das Innere der Papiertrommel durch einen derselben gegebenen Paraffinüberzug hermetisch abschloss. Ganz blieb diese Störung eigenthümlicherweise auch so nicht aus.

Von den beschriebenen Versuchen habe ich zwei Reihen zu je 20 Versuchen angestellt. Dieselben unterschieden sich durch die Intensität des angewandten Stromes, die Empfindlichkeit des Galvanometers und vorzüglich dadurch, dass bei der ersteren der erwähnte Paraffinüberzug noch fehlte. Die zweite war bei weitem die bessere und soll daher nur von ihr die Rede sein. Auf sie bezieht sich die Angabe, die oben über die Empfindlichkeit des Galvanometers gemacht ist. Die Intensität des Stromes betrug im magnetischen Maasse 1,17 $mg^{1/2}\,mm^{1/2}/sec$; die Rotationsgeschwindigkeit nach dem obigen durchschnittlich $290/8^1/_2 = 34$ Umdrehungen in der Secunde. Der Ausschlag des Galvanometers am Ende der Drehung betrug im Mittel 10 bis 15 Scalentheile und änderte sich in den folgenden Secunden meist nur um wenige Scalentheile. Der grösste Theil dieses Ausschlags entsprach den nicht mehr zu trennenden Ursachen 2b) und 2c); die Wirkung der Störungen 1) und 3b) ergab sich etwa zu 2 bis 4 Scalentheilen, die Störung 2a) war klein. Die Brauchbarkeit der Methode zeigte sich darin, dass die einzelnen Störungen aus allen Versuchen fast ausnahmslos mit gleichen Zeichen und von gleicher Grössenordnung gefunden wurden. Die 20 Werthe, welche für den unter 3a) angeführten Theil des Ausschlags erhalten wurden, sind in Scalentheilen die folgenden:

$+3{,}6,\ -1{,}0,\ -0{,}0,\ -2{,}7,\ -1{,}1,\ +0{,}1,\ -0{,}6,$
$+0{,}8,\ -1{,}1,\ +0{,}2,\ -0{,}4,\ +0{,}5,\ +0{,}7,\ +0{,}5,$
$+0{,}8,\ +1{,}2,\ +1{,}1,\ +0{,}7,\ +0{,}6,\ +0{,}7.$

Das Mittel dieser Werthe ist $+0{,}23$. Die Abweichung von Null ist etwas grösser als der wahrscheinliche Fehler

Digitized by Google

des Resultates, indessen dürfte die Ursache der Abweichung eher in der bis zu einem gewissen Grade willkürlichen Berechnung des augenblicklichen Ausschlags, als in einer physikalischen Ursache zu finden sein. Der Einfluss einer trägen Masse musste nach den Umständen des Versuchs und den benutzten Vorzeichen einen negativen Ausschlag zur Folge haben, ein solcher Einfluss war also durchaus nicht nachzuweisen. Setzt man den constanten Ausschlag von 0,23 auf Rechnung einer anderen Ursache und berechnet die Fehler der Versuche von Null an, so ergibt sich immer noch eine Wahrscheinlichkeit von 14 gegen 1, dass kein Ausschlag grösser als $^1/_2$ Scalentheil, und von 3480 gegen 1, dass kein Ausschlag grösser als 1 Scalentheil vorhanden war, der einer trägen Masse hätte zugeschrieben werden können.

Bei der Berechnung der Versuche unter Zugrundelegung der Weber'schen Hypothese mache ich der Einfachheit halber die Annahme, dass die Masse einer positiven Einheit gleich der Masse einer negativen Einheit sei, und dass im electrischen Strome beide Electricitäten mit entgegengesetzt gleicher Geschwindigkeit fliessen. Es sei m die Masse der electrostatischen Einheit, v die Geschwindigkeit, mit welcher sie gezwungen ist, sich in der Axe der Platte AB oder in einer dieser Axe parallelen Geraden zu bewegen, ω die Rotationsgeschwindigkeit der Platte. Dann ist die aus der Rotation entspringende scheinbare Kraft, welche auf die Einheit senkrecht zur Bahn derselben wirkt, gleich $2mv\omega + C$, wenn C die dem Orte der Einheit entsprechende Componente der Centrifugalkraft ist. Die entgegengesetzte Einheit, welche sich am gleichen Orte befindet, erleidet in gleicher Richtung die Kraft $-2mv\omega + C$. Die Summe beider Kräfte $2C$ stellt eine ponderomotorische Kraft dar, nämlich diejenige Zunahme der auf die Masse des Leiters wirkenden Centrifugalkraft, welche aus der Vermehrung dieser Masse um die Masse der Electricität folgt; die Differenz aber, nämlich $X = 4mv\omega$ ist eben die electromotorische Kraft, welche wir im Galvanometer zu bemerken suchten. Nun ist m gleich der Masse M der gesammten in einem Cubikmillimeter enthaltenen positiven und negativen Electricität, dividirt durch

Digitized by Google

die Anzahl der in einem Cubikmillimeter enthaltenen electrostatischen Einheiten; diese Anzahl wiederum ist gleich der electrostatisch gemessenen Stromdichte i, dividirt durch die Geschwindigkeit v, also ist $m = Mv/i$ und $X = 4\omega . Mv^2/i = 4i\omega . Mv^2/i^2$. Wir können nun, ohne die Gleichung zu ändern, rechts und links magnetisches Maass einführen; thun wir dies, so ist $Mv^2/i^2 = Mv_0^2/i_0^2$ diejenige Grösse, welche in der Einleitung mit μ bezeichnet ist, und also $X = 4\mu i\omega$. Hierin ersetzen wir noch die Stromdichte i durch den Quotienten aus der Gesammtintensität J und dem Querschnitt q der Leitung, ferner die electromotorische Kraft X durch den Quotienten aus der Potentialdifferenz φ zwischen den Punkten C und D und der Breite b der Platte; nennen wir noch die mittlere Dicke derselben d, so wird jetzt $\varphi = 4\mu J\omega b/q = 4\mu J\omega/d$, oder, da wir μ suchen:

$$\mu = \frac{\varphi q}{4Jb\omega} = \frac{\varphi d}{4J\omega}.$$

Den Querschnitt q oder die Dicke d können wir angenähert aus der Menge des niedergeschlagenen Silbers berechnen, rationeller und genauer zugleich ist es, ihn aus dem electrischen Widerstande der Platte zu bestimmen, denn dieser Widerstand hängt unmittelbar von der mittleren Geschwindigkeit ab, mit welcher die Electricität in der Platte sich bewegt, und eben diese Geschwindigkeit und nur mittelbar der Querschnitt ist die Grösse, auf welche es ankommt. Da die Leitung unzweifelhaft eine metallische war, können wir für den specifischen Widerstand der leitenden Substanz nur den des Silbers setzen; aus der Länge der Platte $= 45$ mm und dem Widerstand $= 5{,}1$ S.-E. im Mittel ergibt sich der für uns in Betracht kommende Querschnitt $q = 0{,}00014$ mm² und die entsprechende Dicke $d = 5{,}6\ 10^{-6}$ mm. Allerdings ist diese Dicke nur etwa ein Zehntel derjenigen, welche man aus der Menge des niedergeschlagenen Silbers erschliessen konnte, indessen zeigt dies nur, was von vornherein wahrscheinlich war, dass das Silber sich sehr ungleichförmig auf dem Glase vertheilt. Wendet man den gefundenen Werth der Dicke an und setzt ausserdem $J = 1{,}17\,\mathrm{mg^{1/2}\,mm^{1/2}\,sec^{-1}}$, $\omega = 2\pi . 34\,\mathrm{sec^{-1}}$, $\varphi =$ 1 Scalenth. = 1 32 Milliontel Dan. $= 3300\,\mathrm{mg^{1/2}\,mm^{3/2}\,sec^{-1}}$,

Digitized by Google

so folgt $\mu = 0{,}000\,018\,5$ mm². μ erscheint demnach als eine Fläche, nämlich als eine Energie, dividirt durch die Einheit des Quadrats einer magnetischen Stromdichte und durch die Einheit des Volumens. Da der Werth $\varphi = 1$ Scalentheil sich schon als äusserst unwahrscheinlich herausstellte, so erscheint die in der Einleitung ausgesprochene Behauptung gerechtfertigt. Wären die bei der Berechnung der Versuche gemachten Annahmen mehr als rohe Annäherungen, so würde selbst die Ueberschreitung einer weit geringeren Grenze noch unwahrscheinlich sein.

Es ist von Interesse, zu bemerken, dass wir electrische Ströme kennen, welche zweifellos mit kinetischer Energie verbunden sind, deren Grösse die aufgestellte Grenze beträchtlich überragt, die Ströme in Electrolyten. Aus dem chemischen Aequivalent des Stromes von der magnetischen Intensität 1 und der Ueberführungszahl für salpetersaures Silberoxyd kann man leicht berechnen, mit welcher Geschwindigkeit sich in einer Lösung dieses Salzes von bestimmter Concentration die Atomgruppen Ag und NO_3 bewegen, wenn in der Lösung die Stromdichte 1 herrscht. Daraus folgt dann die lebendige Kraft dieser Bewegung, und zwar findet man für mittlere Concentrationen angenähert, wenn auf 1 Gewichtstheil Wasser n Gewichtstheile des Salzes kommen, $\mu = 0{,}0078/n$ mm². Liesse sich demnach der beschriebene Versuch mit einem Electrolyten unter ähnlichen Bedingungen wie mit einem Metalle anstellen, so müsste er ein positives Resultat ergeben, thatsächlich bewirken Widerstand und Zersetzbarkeit der Electrolyte, dass sich gleich günstige Versuchsbedingungen auch nicht annähernd erreichen lassen.

Physikal. Inst. der Univ. Berlin.

Digitized by Google

V. *Ueber Disgregation der Electroden durch positive Electricität und die Erklärung der Lichtenberg'schen Figuren;* *von Edmund Reitlinger u. Friedrich Wächter.*

(Aus dem 83. Bd. der Ber. der k. Acad. der Wiss. zu Wien. II. Abth., vom 17. März 1881; mitgetheilt von den Herren Verf.)

§ 1. In einer von uns im vorigen Jahre ausgeführten Untersuchung über die Ursachen der Entstehung der Priestley'schen Ringe und deren Ablenkung durch den Magnet wurden wir zur Erkenntniss eines Artunterschiedes zwischen positiver und negativer Electricität geführt, welcher uns geeignet erscheint, auch über die Entstehung und Formverschiedenheit der positiven und negativen Lichtenberg'schen Figuren Aufschluss zu geben. Derselbe bezieht sich auf eine längst bekannte Wirkung der electrischen Funkenentladung: Die Losreissung von Electrodentheilchen. Zufolge dieser sind Metallkugeln, zwischen welchen längere Zeit Funken übergegangen sind, mit kleinen Gruben besetzt, aus welchen sichtlich Metall fortgeschleudert worden ist. Durch die Losreissung von festen Metalltheilchen entsteht die „centrale Aufreissungsscheibe" der electrischen Ringfiguren, und auch die von uns mit grossem Ruhmkorff und Verstärkungsflasche erhaltenen „Aufstreuungsringe" rühren von ihr her, wie wir beides in unserer früheren Abhandlung[1]) auseinander gesetzt haben. Dort ist auch mitgetheilt, dass wir für die in Rede stehende Losreissung zwar keine obere, wohl aber eine untere Druckgrenze fanden; wir beobachteten sie von sechs Atmosphären bis 10 mm Quecksilberdruck.

Während aber frühere Forscher die Auflockerung, Zerreissung und Schmelzung in der Mitte der Ringfigur als eine Wirkung des electrischen Stromes „gleichgültig von welcher Richtung" ansahen, haben wir am angeführten Orte den Nachweis geliefert, dass die Aufreissung in der Mitte der

1) E. Reitlinger u. Fr. Wächter, Wien. Ber. 82. II. Abth. p. 180. u. f. 1880.

Digitized by Google

Figur (die Aufreissungsscheibe) eine specielle Wirkung der positiven Entladung aus Metall in Luft ist. Dies gilt in gleichem Maasse für Losreissungsspuren auf Metallplatten wie auf Metallkugeln. In beiden Fällen gelingt der directe Nachweis, dass die Losreissung von Electrodentheilchen ausschliesslich beim Austritte positiver Electricität erfolgt, indem man die Alternirung der Entladung berücksichtigt und ihren Einfluss eliminirt.

Nennen wir den Vorgang, durch welchen beim Uebertritte des electrischen Stromes aus Metall in Luft oder einen anderen Isolator die Electrodenoberfläche aufgelockert und Theilchen aus ihr fortgeschleudert werden, electrische Disgregation, so können wir das oben erwähnte Resultat unserer Untersuchungen auch in der Weise aussprechen: Electrische Disgregation an der Oberfläche von platten- und kugelförmigen Metallelectroden wird stets nur durch den Austritt positiver Electricität erzeugt.

Daran schliesst sich nun die Frage: Wie es sich bei feinen Metallspitzen verhält? Hier stösst man bezüglich der directen Beobachtung der electrischen Disgregation auf Schwierigkeiten. Betrachtet man die Metallspitze etwa vor dem Durchgange des Funkenstromes und nach demselben mit dem Mikroskop, so zeigt sich zwar eine nicht unwesentliche Veränderung (eine Abrundung) der Spitze, ohne dass sich dabei aber entscheiden lässt, ob dieselbe durch das Abreissen von Theilchen oder infolge der Schmelzung durch die Hitze des Funkens bewirkt sei. Eine solche Entscheidung erhielten wir jedoch in folgender Weise. Wir stellten zwischen den Polen eines grossen Electromagnets[1]) einer Spitze aus Antimon eine Platte aus Aluminiumblech gegen-

1) Der von uns benutzte Electromagnet hat einen Eisenkern von 14 cm Durchmesser und 170 cm Länge. Das Gewicht desselben ohne die Halbanker beträgt etwas über 200 kg. Der Eisenkern ist mit 928 Windungen aus starkem Kupferdraht in vier Lagen umwickelt und wurde bei unseren Versuchen durch den Strom von 16—20 Bunsen'schen Elementen von 1 Quadratfuss Zinkfläche magnetisirt. Nur mit Hülfe dieses äusserst kräftigen Magnets vermochten wir eine Ablenkung der abgerissenen Electrodentheilchen zu bewirken.

Digitized by Google

über und liessen zwischen Platte und Spitze die Funken eines grossen Ruhmkorffs überschlagen. Platte und Spitze befanden sich dabei in einer Glasröhre, durch welche trockenes Wasserstoffgas strömte. Der Ruhmkorff'sche Apparat wurde durch den Strom dreier grosser Bunsen'scher Elemente inducirt und in den Schliessungskreis desselben eine Leydener Flasche von ein Quadratfuss Belegung eingeschaltet. Die Richtung des electrischen Funkenstromes wurde senkrecht zur Verbindungslinie der beiden Pole des hufeisenförmigen Magnets gestellt. Da der Magnet, sobald er kräftig genug ist, auf sämmtliche Theile der electrischen Entladung zwischen Platte und Spitze richtend einwirkt, so gewährt derselbe ein einfaches Mittel zur Entscheidung darüber, ob auch bei Metallspitzen die Losreissung von Electrodentheilchen ausschliesslich durch den Austritt der positiven Electricität bewirkt werde oder nicht. Infolge der alternirenden Entladung der Leydener Flasche bildet nämlich sowohl die Antimonspitze als auch die Aluminiumplatte abwechselnd bald den positiven und bald den negativen Pol. Bezeichnet in (Fig. 4 Taf. V) *Sb* die Antimonspitze, *Al* die Aluminiumplatte, *N* den Nordpol und *S* den Südpol des Magnets, so wird Folgendes statthaben: In dem Falle, wo die Antimonspitze die positive, die Aluminiumplatte die negative Electrode bildet, wird der electrische Funkenstrom äquatorial in der Richtung des Pfeiles I abgelenkt werden; bei der Gegenentladung jedoch in entgegengesetzter Richtung, wie es der Pfeil II andeutet. Durch die Auswahl einer Spitze aus Antimon und einer Platte aus Aluminium lässt sich nun genau constatiren, in welcher Richtung die von der Spitze losgerissenen Metalltheilchen fortgeführt werden, denn in derjenigen Zeit, in welcher von einer Electrode aus Antimon bereits ganz beträchtliche Quantitäten Metallstaub abgelagert werden, ist bei einer Electrode aus Aluminium kaum eine Spur abgelagerten Metalles wahrzunehmen; überdies besitzen die Antimontheilchen eine schwarze Farbe, während die Aluminiumtheilchen weiss sind. Es sind nun folgende drei Fälle möglich: 1. Die durch den Austritt der positiven Electricität losgerissenen Antimontheilchen können nur äqua-

Digitized by Google

torial in der Richtung nach L abgelenkt werden; die durch den Austritt der negativen Electricität möglicherweise losgerissenen Antimontheilchen können dagegen entweder 2. axial in der Richtung der beiden nach N und S zeigenden Pfeile oder 3. äquatorial in der Richtung nach R abgelenkt werden, sicherlich aber nicht in gleicher Richtung nach L, wie die positiven Theilchen.

Nun ergaben unsere Versuche, dass die losgerissenen Antimontheilchen ausschliesslich nur nach L an die Glaswand und die Aluminiumplatte abgelagert wurden, in axialer Richtung und in der Richtung von R war keine Spur einer Ablagerung von Theilchen bemerkbar. Wir erachten es demnach für erwiesen, dass auch bei Metallspitzen nur durch positiv electrische Entladung feste Partikelchen der Electrode losgerissen und fortgeführt werden.

Mag also die Form der Metallelectrode welche immer sein, so ist der Austritt positiver Electricität aus ihr, und zwar ausschliesslich dieser geeignet, eine electrische Disgregation ihrer Oberfläche, beziehungsweise die Losreissung fester Theilchen aus derselben zu bewirken. Diese Eigenschaft positiver Entladungen bezeichneten wir in unserer früheren Abhandlung als die Ursache zweier von den vier durch uns unterschiedenen Formelementen electrischer Ringfiguren: der Aufreissungsscheibe und der Aufstreuungsringe. Aber auch der Erklärung der Lichtenberg'schen Figuren können wir durch dieselbe eine neue und bestimmtere Fassung geben und deren Bildung dem Verständnisse näher bringen.

Der eine von uns (Reitlinger) hat vor Jahren die Erklärung der Lichtenberg'schen Figuren zum Gegenstande seiner Untersuchungen gemacht.[1]) Er führte den Nachweis, dass der electrische Entladungsvorgang in der Luft zwischen Spitze und Platte als die eigentliche Ursache für die Ausbreitung der Figuren und deren Formverschiedenheit anzusehen sei, und indem er an dem Satze fest hielt, dass die Bestäubung mit dem Villarsy'schen Gemenge die electrische

1) Reitlinger, Wien. Ber. **41.** p. 358 u. ff. 1860; **43.** p. 1—2. u. p. 531 u. ff. 1861.

Digitized by Google

Vertheilung auf der Harzplatte sichtbar mache, wobei alle positiven Stellen gelb und alle negativen roth erscheinen, leitete er die Figuren von der Anordnung und Bewegung electrisirter Theilchen über der Platte ab, welche in den auf der letzteren während der Entladung erzeugten Spannungen ein vermöge der isolirenden Beschaffenheit des Harzes fixirtes Abbild zurückgelassen haben. Um nun hiernach die Formverschiedenheit der positiven (gelben) Strahlenfigur und der negativen (rothen) Scheibenfigur zu erklären, dienten folgende Betrachtungen: Positiv electrisirten Theilchen, welche sich von der Spitze entfernen, habe man einen Impuls in der Richtung ihrer Electricitätsübertragung zuzuschreiben; indem sie in solcher Weise schief von der Spitze nach der Platte fahren, streifen sie vermöge Zerlegung ihrer Bewegung noch ein Stück an der Harzfläche, radial vom Fusspunkte der Spitze ausgehend, nach aussen fort; diese Bahnen erzeugen positiv electrische Striche auf dem Harze, welche, durch Bestäubung sichtbar gemacht, die gelbe Strahlenfigur bilden. Dagegen fehle den negativ electrisirten Theilchen ein solcher Impuls, und finde die Ausbreitung der negativen Electricität unter der Spitze in solcher Gleichförmigkeit rund um dieselbe statt, dass der Schnitt zwischen ihr und der Harzfläche eine Kreisscheibe bilde. Diese wird nachher durch Bestäubung als negative rothe Kreisscheibe sichtbar. Demnach ist die verschiedene Bewegung der electrisirten Theilchen zwischen Spitze und Platte die Ursache für die Formverschiedenheit der beiderlei Figuren. Was nun schliesslich die nähere Bezeichnung der dabei thätigen electrisirten Theilchen selbst betrifft, so bot sich wohl am leichtesten die Annahme dar, den Luft- oder Gastheilchen die geschilderte Rolle zuzuschreiben. In der That wurde dieselbe von dem Urheber der eben auseinandergesetzten „Erklärung der Lichtenberg'schen Figuren ausdrücklich aufgestellt.[1])

In letzter Hinsicht wurden jedoch wir beide durch unser gemeinsames Studium der electrischen Ringfiguren auf eine neue Annahme hingewiesen. Hiernach würde man nur bei

1) Reitlinger, Wien. Ber. **43.** p. 541. 1861.

Digitized by Google

den negativen runden Scheiben an der Rolle der Luft- oder Gastheilchen festhalten, dagegen bezüglich derjenigen electrisirten Theilchen, welche nach der obigen Erläuterung die positive Strahlenfigur erzeugen, eine neue, abweichende Voraussetzung aufstellen, nämlich dieselben seien Theilchen, welche durch die ausschliesslich positive electrische Disgregation von der Spitze losgerissen und auf die Platte herunter geschleudert werden. Man wird sich dieselben daher im allgemeinen als fest, statt als gasförmig vorstellen. Zur Prüfung dieser Annahme dienten uns Versuche mit Lichtenberg'schen Figuren, zu denen uns eine kürzlich von W. Holtz veröffentlichte Abhandlung angeregt hat.

§ 2. In einer Mittheilung über electrische Figuren auf der Oberfläche von Flüssigkeiten gibt W. Holtz[1]) an, er habe neben Leitern aus Metall auch noch solche aus Holz angewandt und so gefunden, dass sich je nach Wahl des Leiters und Wahl der Flüssigkeit (der Oelsorte) die bekannte negative Figur auch mit positiver Electricität, und die bekannte positive Figur auch mit negativer Electricität (wir sprechen mit Holtz' eigenen Worten) erzeugen lasse. Nach diesen Versuchen sei es ihm nahe gelegen, fährt er fort, den Einfluss eines hölzernen Leiters auch bei der Darstellung der wirklichen Lichtenberg'schen Staubfiguren zu erproben und in solcher Weise sei ihm die Darstellung der negativen Figur genau so gut mit positiver als mit negativer Electricität gelungen. Er wandte dabei die Holzstange in Dicke eines Stahlfederhalters an und hielt sie bei Zuleitung positiver Electricität mehr oder weniger hoch über der Harzfläche. Diese Angabe von Holtz fanden wir bei Wiederholung des Versuches mit einer staubfreien Holzstange vollständig bestätigt; je nach der Anwendung positiver und negativer Electricität bekamen wir gelbe oder rothe Kreisscheiben ohne bemerkbare Formverschiedenheit. Wir glauben jedoch, aus der so erhaltenen Kreisscheibe nicht schliessen zu dürfen, dass hier wirklich positive Electricität eine negative Figur im Sinne einer Umkehrung des Artunter-

1) W. Holtz, Wied. Ann. **11.** p. 717. 1880.

Digitized by Google

schiedes positiver und negativer Electricität erzeuge. Eine solche Umkehrung in der vollen Bedeutung des Wortes halten wir überhaupt nicht für möglich. Dasjenige, was hier der Erklärung bedarf, ist nur der Umstand, dass eine und dieselbe positive Ladung je nach der Wahl des Zuleiters entweder eine Kreisscheibe oder eine Strahlenfigur bewirkt.

Um zur Erkenntniss der Ursache dieser Erscheinung zu gelangen, untersuchten wir zunächst eine Reihe von Electroden aus den verschiedenartigsten Materialien. Die diesbezüglichen Versuche ergaben folgende Resultate:

Wählt man die Electroden aus irgend einem beliebigen Metalle oder aus Graphit, Stein-, Retorten- und Holzkohle oder aus Bleiglanz, Grauspiessglanz, Hämatit, Eisenvitriolkrystallen, Kreide, Marmor, Mergel oder aus Quecksilber, concentrirter Schwefelsäure, Kupfervitriollösung, Eisenvitriollösung, Kochsalzlösung und anderen Salzlösungen, destillirtem und Brunnenwasser, wässerigem und absolutem (96%) Alkohol, so erhält man bei Zuleitung positiver Electricität stets strahlenförmige Figuren, wie Fig. 5 Taf. V eine solche darstellt.

Bei Anwendung von Electroden aus trockenem Holze, Papier, Hanf, Watte, Wolle, Bergkrystall, krystallisirtem Gyps, krystallisirtem Kochsalze, isländischem Doppelspath, Flussspath und Tropfstein erhält man dagegen runde, scheibenförmige Figuren, wie Fig. 6 Taf. V zeigt.

Gar keine Figuren werden erhalten, wenn man die Zuleitung der Electricität mittelst Electroden aus Glas, Harz, Wachs, Talg, Kautschuk, Porzellan, Seide oder Federn versucht. Es werden somit bei Anwendung der besseren Leiter der Electricität als Electroden strahlenförmige positive Figuren erzeugt, bei Halbleitern scheibenförmige positive Figuren und bei Anwendung von Isolatoren gar keine Figuren.

Das Holz und die übrigen Halbleiter bewirken jedoch nur unter der Bedingung scheibenförmige positive Figuren, wenn die Oberfläche derselben vollkommen staubfrei ist. Stäbchen aus Holz, welche durch längeres Liegen im Zimmer mit Staub bedeckt, oder künstlich mit irgend einem Staube eingestäubt wurden, lieferten scheibenförmige Figuren, welche

Digitized by Google

von einer grösseren oder geringeren Anzahl radialer Strahlen durchzogen waren, wie Fig. 7 Taf. V dies darstellt.

Benutzte man einen Holzstab von der Form eines Federhalters, dessen nach unten, der Harzplatte zugewendete Spitze eingestäubt wurde, in rascher Folge zur Erzeugung von etwa zehn bis zwanzig positiven Lichtenberg'schen Figuren, so nahm die Zahl der radialen Strahlen inmitten der runden Scheibenfigur sichtlich ab, und schliesslich, wenn durch die wiederholte electrische Entladung sämmtlicher Staub von der Oberfläche des Holzstabes fortgetrieben war, erhielt man wieder vollkommen gleichmässig mit Schwefelstaub bedeckte Scheibenfiguren, wie Fig. 6 Taf. V zeigt, ohne jede Beimischung radialer Strahlen. Als wir jedoch die Holzstange an ihrem unteren Ende mit einem feinen Metallstaube, etwa Broncepulver oder feiner Eisen- oder Messingfeile bestreuten, so erhielten wir genau solche Strahlenfiguren wie bei Anwendung einer Spitze aus massivem Metalle (Taf. V Fig. 5) ohne die geringste Spur einer scheibenförmigen Ausbreitung.

Diese Thatsache bestätigte unsere oben ausgesprochene Vermuthung, dass die electrische Disgregation der Electroden durch electro-positive Entladung eine einfache Erklärung der Formverschiedenheit der Lichtenberg'schen positiven Strahlenfigur und der negativen Scheibenfigur darbietet. Ueber die Ursache der Entstehung der positiven Strahlenfigur haben wir uns nämlich auf Grund der vorstehend mitgetheilten Versuche folgende Anschauung gebildet: Die positive Strahlenfigur entsteht dadurch, dass einzelne positiv electrisirte Theilchen in festem oder flüssigem Aggregatzustande sich von der Spitze in der Richtung ihrer Electricitätsübertragung entfernen, schief von der Spitze nach der Harzplatte fahren und auf derselben radial vom Fusspunkte der Spitze fortschleifen. Diese Theilchen erzeugen positiv electrisirte Striche auf dem Harze, welche, durch Bestäubung sichtbar gemacht, die gelbe Strahlenfigur bilden.

Bestehen die jeweilig angewendeten Electroden dabei aus schlechter leitendem Materiale, so ist zur Entstehung der strahlenförmigen Figur das Vorhandensein von staubförmigen Partikeln auf der Oberfläche der Electroden erforderlich.

Digitized by Google

Fehlen diese Staubpartikel, so erfolgt die Electricitätsübertragung durch die Gastheilchen zwischen Spitze und Harzplatte, und es entstehen gleichförmig mit Schwefelstaub bedeckte scheibenförmige Figuren. Bei Anwendung von guten Electricitätsleitern ist das Vorhandensein von Staub auf der Oberfläche der Electroden unwesentlich. Die zur Erzeugung der Strahlenfigur erforderlichen Partikel werden hier infolge der electrischen Disgregation durch electropositive Entladung aus dem Materiale der Electroden selbst losgerissen, wie wir dies sowohl bei der Bildung der Aufstreuungsringe[1]), als auch durch den eingangs mitgetheilten Versuch nachgewiesen haben.

Die positive Lichtenberg'sche Strahlenfigur und die Aufstreuungsringe auf Metallplatten haben somit die gleiche Entstehungsursache, nur ist zur Bildung deutlich sichtbarer Aufstreuungsringe eine bedeutend grössere Menge losgerissener Electrodentheilchen erforderlich, als zur Bildung der Lichtenberg'schen positiven Strahlenfigur.

Die vorstehend erörterten Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass die Electroden in Form von 5 bis 20 cm langen, 2 bis 5 mm dicken Stäbchen senkrecht in geringer Distanz über der Harzplatte angebracht waren, und deren oberes Ende entweder direct mit dem Conductor der Reibungselectrisirmaschine oder mit der inneren Belegung einer Leydener Flasche oder Leydener Batterie leitend verbunden wurde.

Zur Untersuchung flüssiger Electroden wurden die Flüssigkeiten in weitere, am unteren Ende capillar ausgezogene Glasröhren gefüllt, welche zur Vermeidung der Leitung über die feuchte Glasoberfläche an ihrer Aussenseite mit Siegellack überzogen wurden, und in deren oberes Ende durch einen Kork ein Zuleitungsdraht bis zur Berührung mit der Flüssigkeit hineingesteckt wurde. Zweckmässiger erwies sich jedoch zum Studium dieser Figuren ein anderes Verfahren. Während nämlich die früheren Figuren auf Harzplatten

1) E. Reitlinger u. Fr. Wächter, Wien. Ber. **82.** II. Abth. p. 211. 1880.

Digitized by Google

erzeugt wurden, verwendeten wir bei der zweiten Methode gereinigte, trockene Glastafeln. In der Mitte derselben wurde ein Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit gebracht und von oben her mittelst eines 20 cm langen, 5 mm dicken, unten zugespitzten Holzstabes der Flüssigkeit Electricität zugeleitet. Brachte man nun unter den Holzstab einen Tropfen Quecksilber oder concentrirte Schwefelsäure, Kupfervitriollösung, andere Salzlösungen, destillirtes oder Brunnenwasser, wässerigen oder absoluten Alkohol, so entstanden stets rings um den Tropfen herum strahlenförmige positive Figuren, wie Fig. 8 Taf. V zeigt. Schwefeläther gab mitunter ausser der strahlenförmigen Figur auch Spuren einer ringförmigen, positiven Figur, doch ist es bei der Flüchtigkeit desselben sehr schwierig, deutliche Figuren zu erhalten. Die negativen Figuren stellten sich unter den gleichen Umständen stets als scheibenförmige Figuren dar, wie Taf. V Fig. 9 veranschaulicht. Bei Anwendung von Benzol, Petroleum, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl und Olivenöl konnten keine Lichtenberg'schen Figuren, weder positive noch negative erhalten werden. Während nämlich die früher genannten besser leitenden Flüssigkeiten bei Zuleitung der Electricität nur eine geringe Abplattung des Tropfens erkennen liessen, wurden die schlechter leitenden Flüssigkeiten durch die Electrisirung fast momentan über die ganze Platte ausgebreitet. Dieselben zeigten dabei eine Verästelung der Flüssigkeitsschicht, welche am feinsten gegliedert bei Schwefelkohlenstoff (Taf. V Fig. 10) war, am wenigsten gegliedert bei Olivenöl (Taf. V Fig. 11). Noch eines merkwürdigen Umstandes müssen wir gedenken. Verwendet man möglichst gleichmässig ausgebildete Krystalle von Turmalin oder eisenschüssigem Quarz als Electroden, deren Hauptaxe vertical zur Harzplatte gestellt ist, so entstehen stets drei Lichtenberg'sche Figuren, in ihrer Lage den drei unteren Pyramidenflächen entsprechend. Diese drei Figuren sind jedoch in der Regel voneinander verschieden, sodass man entweder zwei strahlenförmige und eine scheibenförmige Figur (Taf. V Fig. 12), oder eine strahlenförmige und zwei scheibenförmige Figuren erhält (Taf. V Fig. 13). Aehnliches zeigen auch

Digitized by Google

andere Krystalle. Reiner, d. h. eisenfreier Bergkrystall und Würfel aus Kochsalz geben gleichzeitig positive und negative, also bei Villarsy'schem Gemenge gelbe und rothe Scheibenfiguren, ebenfalls der Stellung der Krystallflächen gegen die Harzplatte entsprechend. Die Erscheinungen traten jedoch, ohne dass wir die Umstände wissentlich geändert hatten, so wechselnd auf, dass wir keine Gesetzmässigkeit darin erkennen konnten.

Oben sahen wir, dass je nach dem Stoffe, mittelst dessen die Electricität zugeleitet wird, positive Ladungen eine strahlen- oder scheibenförmige Figur erzeugen. Niemals begegnen wir aber bei negativen Ladungen einer ähnlichen Erscheinung. Es ist dies sehr wichtig und tritt besonders charakteristisch bei den aus positiven und negativen Theilen gemischten Figuren hervor, wie man sie beispielsweise mit dem Ruhmkorff'schen Apparate erhält. In der Regel beobachtet man hier einen Wechsel zwischen negativen rothen Kreisringen und positiven gelben Strahlenkränzen. Während man aber unter entsprechenden Umständen auch positive gelbe Kreisringe erzeugen kann, nimmt man niemals negative rothe Strahlenkränze wahr, ja nicht einmal einen einzelnen rothen Strich, wie wir in gelben Scheibenfiguren häufig dergleichen einzelne gelbe, meistens radial gestellte Striche, gewissermassen Grundelemente einer Strahlenfigur, antreffen.

Wo und wie immer negative Electricität an die Harzfläche übergeht, hinterlässt sie Spuren kreisförmiger Ausbreitung, während die Uebertragung positiver Electricität je nach den Umständen in radialen Strichen oder auch in kreisförmigen Scheiben und Ringen geschehen kann. Eine Umkehrung des Artunterschiedes Lichtenberg'scher Figuren, mittelst deren negative Electricität eine Strahlenfigur gäbe, ist bis zum kleinsten Striche oder Strahle herab unmöglich. Dies ist ein aus allen unseren Versuchen fliessendes allgemeines Resultat.

Um einem leichtmöglichen Irrthume vorzubeugen, dürfen wir aber dasselbe nicht etwa in folgender Weise ausdrücken: Eine rothe, durch Mennigepulver kenntlich gemachte Strah-

Digitized by Google

lenfigur sei nicht möglich. Das wäre unrichtig, denn rothe Strahlenfiguren, sogar gemischt mit gelben Scheibenfiguren, können wir allerdings bekommen, nur bedeutet dann Roth positive und Gelb negative Electricität. Zu diesem Behufe brauchen wir nur das Villarsy'sche Gemenge aus Schwefel und Mennige, statt es durch Musselin durchzubeuteln, durch eine kleine Oeffnung, z. B. eine ausgezogene Glasröhre, herauszublasen. In diesem Falle werden die Schwefel- und Mennigetheilchen im entgegengesetzten Sinne electrisirt, als bei der Reibung an Musselin. So lehrte es uns eine gelegentliche Erfahrung. Von derselben ausgehend, haben wir ein Fläschchen mit Villarsy'schem Gemenge gefüllt und dasselbe mit einem ausgezogenen Glasrohre verschlossen. In dieser Form gab es uns die positive Mischfigur eines mittelgrossen Ruhmkorff als gelbe Scheibe mit rothem Strahlenkranze. Versahen wir es nun mit einem Ansatze, der aus einer nach aussen hin von einer mehrfachen Musselinlage bedeckten Röhre bestand, so bekamen wir eine rothe Scheibe mit gelbem Strahlenkranze. In gleicher Weise erhielten wir mit einer und derselben Ladung einer Leydener Flasche je nach Belieben eine rothe oder gelbe Strahlenfigur und desgleichen auch Scheibenfiguren. Auf diese Art hat man es ganz in der Hand, gelbe oder rothe Strahlenfiguren zu erhalten, nur sind dann letztere nicht minder positiv als erstere.

§ 3. So mannichfaltig die Stoffe auch waren, mit denen wir experimentirten, so lieferten sie uns doch nur dreierlei Staubfiguren: 1. positive strahlenförmige; 2. positive scheibenförmige; 3. negative scheibenförmige. Niemals erzeugt negative Electricität eine strahlenförmige Figur, ja nicht einmal nur einen einzigen jener radialen Striche, woraus eine solche gebildet ist. Positive Electricität liefert aber je nach der Wahl des Stoffes, aus dem die zur Zufuhr der Electricität an die Harzfläche benutzte Electrode hergestellt ist, strahlen- oder scheibenförmige Figuren. Unverkennbar ist hierbei der Einfluss der Leitungsfähigkeit. Die zehn besten Leiter in jener Reihe, in welcher die Encyclopedia

Digitized by Google

metropolitana[1]) die Stoffe nach ihrem Leitungsvermögen geordnet hat: „Die gebräuchlichsten Metalle, gut gebrannte Holzkohle, Graphit, concentrirte Säuren, Kohlenpulver, verdünnte Säuren, Salzlösung, Seewasser, Quellwasser, Regenwasser" geben insgesammt Strahlenfiguren, während die Halbleiter überwiegend Scheibenfiguren liefern. Diesen Einfluss übt die Leitungsfähigkeit der Electrode aus, indem sie bestimmend auf die Zeitdauer der Entladung einwirkt. Bezold hat schon bei Metallspitzen gefunden, dass die Entladungsdauer die Form der positiven Figuren beeinflusse; während dieselben aus vielen geradlinigen radialen Strahlen bestehen, wenn die Entladung rasch vor sich geht, zeigen sie eine geringere Zahl unregelmässig verkrümmter und ungleich langer Aeste, wenn die Bildung der Figur langsam erfolgt.[2]) So lange man jedoch Metallspitzen anwendet, ist die Verlangsamung der Entladung nicht im Stande, die Strahlen gänzlich verschwinden zu machen und an ihrer Stelle eine Scheibe entstehen zu lassen. Dazu ist es nothwendig, die Electrode selbst aus einem Halbleiter statt aus einem Leiter herzustellen.

Zur Erläuterung des Einflusses, den die Entladungsdauer ausübt, erinnern wir an den Unterschied in den Wirkungen des Oeffnungs- und Schliessungsstromes beim Ruhmkorff'schen Apparat. Die in Bewegung gesetzte Electricität ist in beiden Fällen die gleiche. Die viel kürzere Zeit aber, während welcher diese Electricität sich beim Oeffnungsstrome diesseits und jenseits der Unterbrechungsstelle ansammelt, gibt ihr in diesem Falle die Kraft, einen Funken mit Schlagweite zu bilden, was wohl kaum jemals ohne Fortführung von Electrodentheilchen geschieht. Auch in unserem Falle hängt von der Entladungsdauer die Kraft ab, womit die Electricität die an der Electrode befindlichen Theilchen loszutrennen und als Träger der Entladung an die Platte zu führen bestrebt ist.

Ausser der Entladungsdauer dürfte noch die Oberflächen-

1) Encyclopedia metropolitana. Lond. 1830. Electricity 72. Riess, Reibungselectricität. **1.** p. 28. Berlin 1853.

2) Bezold, Pogg. Ann. **144.** p. 341. 1871.

Digitized by Google

beschaffenheit der Electrode bestimmend darauf einwirken, ob Strahlenfigur oder Scheibe entsteht. Darauf scheint uns die Strahlenfigur bei einigen Halbleitern hinzudeuten und noch mehr das Ergebniss unserer Versuche mit Holzspitzen, welche nur ganz staubfrei eine reine positive Scheibe, sonst aber eine solche mit einzelnen radialen Strichen und nach vorhergehender Eintauchung in Metallstaub sogar eine vollständig unvermischte Strahlenfigur liefern.

Zur unmittelbaren Erklärung aber, warum je nach den angeführten Umständen Strahlenfigur oder Scheibe sich bildet, bietet sich nur eine einzige natürliche und einfache Annahme dar, die nämlich, es entstehe die positive Strahlenfigur durch Fortschleuderung electrisirter Stäubchen von der Electrode zur Platte, die positive Scheibe durch Electricitätsübertragung mittelst der zwischen Electrode und Platte befindlichen Luft- oder Gastheilchen. Dadurch werden alle vorgedachten Versuche begreiflich und zu eben so vielen Beweisen der neuen Vorstellung. Bei Metallspitzen und unverzögerter Entladung werden die Stäubchen hinreichend starke und zahlreiche Impulse erhalten, um die Electricität in vielen geradlinigen, radialen Bahnen an die Platte zu übertragen und eine regelmässige Strahlenfigur zu bilden. Die Verlangsamung der Entladung z. B. durch Einschaltung eines feuchten Leiters zwischen Electricitätsquelle und Spitze vermindert den Impuls an die Stäubchen, weshalb dieselben leichter von ihren Bahnen abgedrängt und abgelenkt werden, wodurch sich die von Bezold in diesem Falle beobachteten, verkrümmten und ungleich langen Strahlen erklären. Dass nur die positive Electricität eine Strahlenfigur bildet, hat zur Urache, dass auch Partikelchen nur durch positive Electricität aus der Oberfläche der Electroden losgerissen werden. Doch wollen wir damit Stäubchen nicht ausschliessen, welche an den Electroden haften und durch die Electricität an die Platte, dort strahlenbildend, geführt werden. Bei leitenden Flüssigkeiten sind die electrisirten Partikelchen, welche über die Platte in radialen Bahnen hinstreifend die Strahlenfigur erzeugen, sehr feine Tröpfchen, meistens von unwahrnehmbarer Kleinheit. Doch bemerkten wir oftmals Feuchtigkeits-

Digitized by Google

spuren in strahlenförmiger Ausbreitung, welche beim Bestäuben mit Villarsy'schem Gemenge gelbe, radiale Striche und Strahlenfiguren bildeten. Alle diese Fortführungen von Partikelchen im Sinne der Entladung vom Zuleiter zur Platte, wodurch auf letzterer Strahlenfiguren erzeugt werden, werden nur durch positive Electricität bewirkt und schliessen sich darin der electrischen Disgregation an.

Wenn aber bei der Anwendung von Electroden aus Halbleitern, statt aus Leitern, eine positive Scheibe an die Stelle der positiven Strahlenfigur tritt, so lässt sich auch dies nach der angenommenen Vorstellung über die Entstehung der letzteren unschwer begreifen. Infolge des verminderten Leitungsvermögens der Electrode und der dadurch bewirkten Verlangsamung der Entladung fehlt den electrischen Impulsen die Kraft, Partikelchen von der Electrode abzutrennen und zu Trägern der Entladung zu machen. Solche Partikelchen sind es aber, welche die einzelnen Strahlen und damit auch die Strahlenfigur erzeugen. Nach ihrem Wegfall bleibt auch für die positive Electricität nur mehr die Uebertragung durch die Luft- oder Gastheilchen übrig, wie sie bei der negativen Electricität jederzeit und ausschliesslich statt hat. Wenn also bei den Halbleitern: Holz, Wolle, Tropfstein etc. eine scheibenförmige positive Figur entsteht, so ist dies dadurch bedingt, dass die electrischen Impulse zu schwach sind, um Partikelchen von der Electrode loszutrennen, aber stark genug, um eine merkbare Quantität Electricität von der Electrode an die Platte zu überführen. Bei den Isolatoren fällt auch das letztere und damit jede Figur weg.

Schon im § 2 wiesen wir auf die Unterstützung hin, die unsere Vorstellung dadurch erhält, dass bei einer nicht staubfreien Holzstange eine gemischte Figur eigener Art entsteht, eine gelbe Scheibe mit einer grösseren oder geringeren Anzahl gelber, radialer Striche, welche durch eine stärkere Lage Schwefel sichtbar werden, eine Figur, die also zwar ganz und gar positiv ist, aber zum Theile strahlen- und zum Theile scheibenförmig; die Scheiben werden wir von der Gasentladung, die Strahlen von der Entladung durch Staubpartikelchen ableiten.

Digitized by Google

Zur Bestätigung unserer Vorstellung dienen ferner Beobachtungen an Figuren, welche man unter dem Recipienten der Luftpumpe mittelst eines zuleitenden Metallstabes bei verschiedenen Verdünnungsgraden erzeugt. Hier bekommt man bei positiver Electricität zunächst die Strahlenfigur, welche sich mit wachsender Verdünnung immer mehr vergrössert, bekanntlich im Verhältnisse der Verdünnung; zugleich bemerkt man aber bei der Bestäubung im Centrum, je mehr man verdünnt, um so mehr eine gelbe, scheibenförmige Figurenbildung, wohl von der sich mit der Abnahme des Druckes immer mehr entwickelnden Gasentladung herrührend. Endlich gelangt man zu einem Verdünnungsgrade (20—60 mm Quecksilberhöhe), bei dem keine Strahlenfigur mehr entsteht, und nun bemerkt man zuweilen einen gelben Kreisring, den man kaum anders als durch Gasentladung erklären kann. Die Bedingungen für die Bildung dieses Ringes vermochten wir bisher nicht genau festzustellen.

Dass Gasentladung auch bei Metallspitzen keine Strahlen zu erzeugen im Stande ist, wird aber noch unmittelbarer durch folgenden Versuch erwiesen. Wir durchbohrten unsere Harzkuchen derart in der Mitte, dass eine kleine Stelle der Metallform blank gelegt wurde. Die Metallform wurde dann mit dem negativen Pole des Ruhmkorffs, die in einer Entfernung von 10—20 mm über der durchbohrten Harzplatte befindliche Metallelectrode mit dem positiven Pole verbunden, sodass ein continuirlicher Funkenstrom durch die Mitte des Harzkuchens ging. Der grosse Rumkorff wurde dabei durch fünf Bunsen'sche Elemente von einem Quadratfuss Zinkfläche angeregt und entwickelte eine bedeutende Aureole. Bestäubten wir nachher die Platte, so bekamen wir die auf Taf. V abgebildete Fig. 14. Man nimmt an ihr zwei positive Strahlenkränze und einen positiven (gelben) Kreisring wahr. Wir hatten denselben als eine Wirkung der reich entwickelten Aureole erwartet und schreiben ihn daher derselben zu, um so mehr, da der Ring durch Wegblasen der Aureole excentrisch wird. Andererseits werden wir aber die gleichzeitig auftretenden Strahlenkränze, wie überhaupt die sonst bei Metallspitzen so regelmässig erzeugten Strahlen-

Digitized by Google

figuren als eine Wirkung electrisirter, von der Electrode zur Platte im Sinne des Entladungsstromes übergeführter Stäubchen betrachten.

Sehen kann man allerdings diese Stäubchen auf der Harzplatte nicht. Man bedenke jedoch, welchen Zustand höchst feiner Vertheilung der bei den Aufstreuungsringen heruntergeführte Metallstaub besitzt, und wie relativ wenige solcher Stäubchen zur reichsten Strahlenfigur genügen. Ebenso wenig wird man aber erwarten, den Gewichtsverlust der Spitzen infolge der Losreissung von Theilchen durch Wägungen nachweisen zu können, nachdem dies schon bei den Aufstreuungsringen Schwierigkeiten bereitet, und kein Zweifel obwaltet, dass zur Bildung von Aufstreuungsringen ohne Vergleich grössere Mengen losgerissener Electrodentheilchen erforderlich sind, als zur Bildung der positiven Lichtenberg'schen Strahlenfigur.

Bekanntlich besitzen die Lichtenberg'schen Figuren die Eigenschaft, dass ihre Bestandtheile, je nachdem sie positiv oder negativ sind, bei der Bestäubung die gelbe oder rothe Farbe annehmen. Indem man also stets nur gelbe Strahlenfiguren und nie rothe bekommt, und selbst der einzelne radiale Strich stets nur gelb und niemals roth ist, wird von den Partikelchen selbst, von den Stäubchen oder Tröpfchen, welche Strahlen erzeugen, bis zum einzelnen Partikelchen herab der Nachweis geliefert, dass ausschliesslich die positive Entladung solche Theilchen von der Electrode abtrennt und zur Platte führt. Mittelst Analogieschlusses dient dies auch zur Bestätigung des ausschliesslich positiven Charakters der bei den Ringfiguren beobachteten Losreissung und electrischen Disgregation.

Dagegen ist die electro-negative Entladung aus Metall oder einem anderen Leiter in Luft weder im Stande, eine electrische Disgregation der Electrode, noch eine Fortführung von Staubtheilchen zu bewirken und vermag daher auch keine strahlenförmige Staubfigur zu erzeugen. Bei Bildung von Lichtenberg'schen Figuren findet die Entladung von negativer Electricität ausschliesslich als Gasentladung statt.

Wir glauben somit zur Erklärung der Formverschieden-

Digitized by Google

heit der Lichtenberg'schen Figuren den Satz aussprechen zu können:

Die positive Lichtenberg'sche Strahlenfigur wird durch einzelne von der Electrode losgerissene oder fortgeführte Staubpartikel erzeugt, die positive, sowie die negative Scheibenfigur werden dagegen durch Gasentladungen hervorgebracht.

Nachschrift von Edmund Reitlinger.

In der im Eingange von § 2 der vorstehenden Abhandlung citirten Mittheilung hat Hr. W. Holtz electrische Figuren auf Oelen beschrieben und abgebildet. In dieser Beziehung sehe ich mich zu einer Prioritätsreclamation genöthigt. Schon im Jahre 1862 habe ich unter Assistenz des Hrn. Luka Zerjau Lichtenberg'sche Figuren auf Oelen dargestellt und eine Mittheilung darüber der von mir und Franz Kraus in den Sitzungsberichten der k. Academie der Wissenschaften veröffentlichten Abhandlung „über Brande's electro-chemische Untersuchungen" anmerkungsweise beigefügt.[1]) Daselbst heisst es: „Man erhält Lichtenberg'sche Figuren auf Oelen durch Entladung positiver oder negativer Electricität von einer Spitze gegen die in einer kleinen Entfernung befindliche Oberfläche des Oeles. Man bekommt sodann unter der positiven Spitze eine sternförmige Figur, gebildet durch Wellenberge, welche unter der Spitze zusammenstossen. Unter der negativen Spitze erhält man Wellenzüge, die in concentrischen Kreisen die Spitze umschliessen. Die Wellenrichtungen der ersten und zweiten Figur stehen aufeinander senkrecht." Ich glaube nun nicht zu irren, dass vorstehende Schilderung die von Hrn. Holtz abgebildeten und beschriebenen beiden Oelfiguren[2]), welche Hr. Luka Zerjau und ich schon damals beobachtet haben, auch für dritte Personen unverkennbar darstellt. Dagegen ist, so weit mein Wissen reicht, Hr. W. Holtz der erste, welcher sich

1) Reitlinger, Wien. Ber. **46.** p. 374. 1862.
2) Holtz, Wied. Ann. **11.** p. 717. 1880.

Digitized by Google

sowohl bei Oelfiguren als gewöhnlichen Staubfiguren hölzerner Zuleiter bedient hat.

Versuche, welche im Texte der oben citirten Abhandlung mitgetheilt sind[1]), geben mir noch zu einer ferneren Prioritätsreclamation Hrn. Holtz gegenüber Anlass, zu der ich mich im eigenen und im Interesse des Mitverfassers jener Abhandlung, des Hrn. Franz Kraus, gezwungen sehe. Hr. Holtz beschreibt[2]) eine Reihe von Versuchen über polarelectrische Attraction suspendirter Körperchen in isolirenden Flüssigkeiten, von denen er sagt, er müsse sie, „soweit seine Ermittelungen reichen", für neu halten. Solche Versuche haben aber ich und mein Mitarbeiter schon 1862 mit Korkfeilicht, Kohlenpulver und Schwefelblumen angestellt; während die suspendirten Theilchen der zwei ersten Stoffe sich am negativen Pole ablagerten, thaten dies die Schwefeltheilchen am positiven Pole. Auch wir bedienten uns wie Holtz, im Unterschiede zu Quincke, weiter, offener Gefässe, nur mussten wir uns auf die Reibzeugmaschine beschränken, da uns 1862 die Influenzmaschine noch nicht zu Gebote stand. Der Erfolg ist aber, wie Holtz selbst bemerkt, bei der Anwendung isolirender Flüssigkeiten von diesem Umstande unabhängig. Auch die Figuren zwischen den Polen, welche den magnetischen Curven gleichen, bemerkten wir schon und gebrauchten denselben Vergleich. Wenn aber Hr. Holtz das „Ankleben" der Theilchen an den Polen besonders betont, so wollten wir mit dem Ausdrucke „Ueberzug" der Pole offenbar dieselbe Erscheinung bezeichnen, was um so unverkennbarer ist, als es eine von uns ersonnene Theorie der electrolytischen Ausscheidung an den Polen war, was uns zu den Experimenten führte, deren Erfolg in der später gefundenen Weise wir im voraus vermuthet hatten. Die Ablagerung der Schwefeltheilchen am positiven und der Kork- oder Kohlentheilchen am negativen Pole, wie sie am angeführten Orte bereits 1862 beschrieben ist und Jahre später, wenn auch davon unabhängig, von Hrn. Holtz beobachtet wurde,

1) Reitlinger, Wien. Ber. **46.** p. 376—378. 1862.
2) Holtz, Pogg. Ann. Ergbd. 7. p. 490. 1876.

Digitized by Google

betrachte ich als electrische Fundamentalerscheinung und schreibe ihr für die Erklärung der Electrolyse eine grundlegende Bedeutung zu; nach meiner Ansicht stellt sie nämlich den electrischen Vorgang bei der electrolytischen Ausscheidung dar, losgelöst vom chemischen Processe. Daher lege ich Werth darauf, die Erscheinung schon im Jahre 1862 mit meinem Mitarbeiter aufgesucht und gefunden zu haben.

VI. *Untersuchungen über die Höhe der Atmosphäre und die Constitution gasförmiger Weltkörper; von A. Ritter in Aachen.*

Zwölfte Abtheilung.

§ 45. Atmosphäre von überhitztem Wasserdampfe.

Wenn mit p der Druck und mit v das specifische Volumen des gesättigten Wasserdampfes bei der Temperatur von t Grad Celsius bezeichnet wird, und wenn das Gesetz, nach welchem p mit v sich ändert, durch eine Curve geometrisch dargestellt wird, so repräsentirt — wie in § 27 gezeigt wurde — der Flächeninhalt der von dieser Curve begrenzten Fläche F (als deren obere Begrenzung die Coordinate v anzusehen ist) die Höhe, welche eine Atmosphäre klaren, gesättigten Wasserdampfes auf einem Weltkörper von der Grösse und Masse der Erde besitzen würde, wenn die Temperatur der untersten Atmosphärenschicht $+t$ Grad Celsius beträgt.

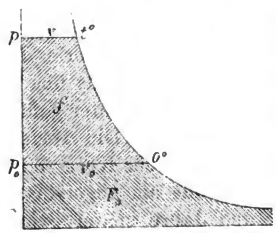


Fig. 17.

Die ganze Fläche F kann man sich auf die in Fig. 17 angedeutete Weise in die beiden Theile F_0 und f zerlegt denken, von denen der erstere den der Temperatur von Null Grad Celsius entsprechenden Werth von F darstellt, während der letztere den der Temperaturzunahme

Digitized by Google

von Null bis $+t$ entsprechenden Zuwachs von F repräsentirt. Da innerhalb der Temperaturgrenzen $t=+200^{\circ}$ und $t=-30^{\circ}$ die Form jener Curve ziemlich genau bekannt ist, so kann innerhalb dieser Grenzen für jeden Werth von t der zugehörige Werth von f unabhängig von jeder Hypothese numerisch bestimmt werden, und man erhält z. B. die nachfolgenden zusammengehörigen Zahlenwerthe:

t =	$+100^{\circ}$	$+30^{\circ}$	0°	-30°	-273°
f =	$+79000$	$+27000$	0	-32000	$-F_0$
F =	$F_0+79000$	$F_0+27000$	F_0	$F_0-32000$	0

Die Art des Verlaufes der Curve innerhalb desjenigen Gebietes, für welche dieselbe genau bekannt ist, rechtfertigt die Hypothese, dass die mit F_0 bezeichnete Fläche eine endliche Grösse hat. Da jedoch für Temperaturen unterhalb -30 Grad Celsius die Form jener Curve nur annäherungsweise bekannt ist, so entzieht sich die Grösse F_0 selbst einer genaueren numerischen Bestimmung. Als einigermassen sicher darf man annehmen, dass die durch diese Fläche repräsentirte Atmosphärenhöhe mehr als 350 000 m beträgt. Denn jedenfalls ist die Höhe der klaren (d. h. von Condensationsproducten freien) gesättigten Wasserdampfatmosphäre grösser als diejenige Höhe, welche die gesättigte Wasserdampfatmosphäre bei adiabatischer Zustandslinie annehmen würde, für welchen letzteren Fall in § 3 die Höhe $H=348\,952$ m als Annäherungswerth gefunden wurde (vgl. § 27). Da es jedoch nicht die absoluten Werthe von F, sondern nur die Differenzen derselben sind, welche bei der nachstehenden Untersuchung zur Verwendung kommen, so ist es für den vorliegenden Zweck nicht erforderlich, in Betreff des numerischen Werthes der Grösse F_0 neue Hypothesen aufzustellen.

Für ein ideales Gas würde die Höhe der im indifferenten oder adiabatischen Gleichgewichtszustande befindlichen Atmosphäre nach der in § 2 gefundenen Gleichung zu berechnen sein, und für die Höhendifferenz zweier Punkte, in welchen die Temperatur resp. t und t_1 Grad Celsius beträgt, erhält man den Werth:

Digitized by Google

(450) $$h = \frac{c_p}{A}(t - t_1).$$

Bei sehr geringer Dichtigkeit darf der überhitzte Wasserdampf annäherungsweise als ein ideales Gas behandelt werden, für dessen Constanten die Werthe:

$$R = 47, \qquad k = 1{,}3, \qquad c_p = 0{,}48$$

anzunehmen sind. Aus der obigen Gleichung ergeben sich hiernach für überhitzten Wasserdampf z. B. die nachfolgenden zusammengehörigen Zahlenwerthe:

t =	$+100°$	$+100°$	$+100°$	$+100°$	$+100°$
t_1 =	$+100°$	$+30°$	$0°$	$-30°$	$-273°$
h =	0	14250 m	20350 m	26460 m	75900 m

Da bei fortgesetzter adiabatischer Ausdehnung der überhitzte Wasserdampf schliesslich in gesättigten Wasserdampf übergeht, so wird die adiabatische Curve des ersteren die Grenzcurve des gesättigten Dampfes in irgend einem Punkte schneiden müssen, und dieser Durchschnittspunkt wird unter sonst gleichen Umständen einer um so niedrigeren Temperatur entsprechen, oder einem um so grösseren Volumen, je weiter der Zustand des Dampfes ursprünglich vom Sättigungspunkte entfernt war.

Eine im adiabatischen Zustande befindliche Wasserdampfatmosphäre, deren unterer Theil im überhitzten Zustande sich befindet, wird daher in ihrem oberen Theile aus gesättigten Dampfe bestehen, und beim Niederfallen der Condensationsproducte wird der obere Theil die Zustandsform des klaren, gesättigten Dampfes annehmen. Die ganze Höhe einer solchen Atmosphäre ist zu berechnen aus der Gleichung:

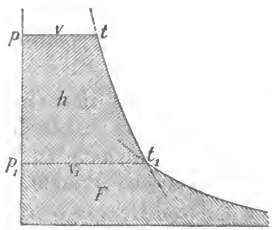


Fig. 18.

(451) $$H = F + h,$$

und kann auf die in Fig. 18 angedeutete Weise dargestellt werden durch eine Fläche, deren Theile F und h mittelst der oben angegebenen Methoden einzeln bestimmt werden können, sobald

Digitized by Google

die Bodentemperatur t und die Sättigungstemperatur t_1 gegeben sind.

Mit der Sättigungstemperatur t_1 (oder derjenigen Temperatur, welche dem oben erwähnten Durchschnittspunkte der adiabatischen Curve mit der Grenzcurve entspricht) sind zugleich die Werthe p_1 und v_1, resp. für den Druck und das specifische Volumen des gesättigten Dampfes bei dieser Temperatur gegeben. Hiernach kann man die dem Zustande der untersten Schicht entsprechenden Werthe von p und v berechnen aus der für die adiabatische Zustandsänderung des überhitzten Wasserdampfes geltenden Gleichung:

$$\frac{v}{v_1} = \left(\frac{273 + t_1}{273 + t}\right)^{\frac{1}{k-1}} = \left(\frac{p_1}{p}\right)^{\frac{1}{k}}, \tag{452}$$

sobald die Temperatur der untersten Schicht gegeben ist. Wenn für die letztere Temperatur z. B. der Werth $t = +100^0$ Celsius angenommen wird, so ergeben sich auf diese Weise die nachfolgenden zusammengehörigen Zahlenwerthe:

t =	$+100^0$	$+100^0$	$+100^0$	$+100^0$	$+100^0$
v =	1,65 cm	16,6	72,55	521,4	∞
p =	10333 kg	1056	241,6	33,6	0
t_1 =	$+100^0$	$+30^0$	0^0	-30^0	-273^0
v_1 =	1,65 cm	33,2	205,3	2175,4	∞
p_1 =	10333 kg	429	62,5	5,25	0
h =	0 m	14250	20350	26460	75900
H =	$F_0 + 79000$ m	$F_0 + 41250$	$F_0 + 20350$	$F_0 - 5540$	75900

Diese Tabelle zeigt, dass die Höhe der Wasserdampfatmosphäre nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Dichtigkeit der untersten Schicht abhängt. Je grösser das specifische Volumen der untersten Schicht ist, d. h. je weiter der Zustand derselben vom Sättigungspunkte entfernt liegt, um so grösser ist die Höhe der Sättigungsgrenze über der Bodenfläche, und um so kleiner ist die ganze Atmosphärenhöhe. Mit wachsendem Werthe von v nähern sich diese beiden Höhen dem gemeinschaftlichen Grenzwerthe $h = H = 75900$ m.

In dem oberhalb der Sättigungsgrenze befindlichen Ge-

Digitized by Google

biete des klaren, gesättigten Dampfes wird jede Verticalströmung eine Condensation oder Wolkenbildung verursachen. Man kann daher diesen oberen Theil das Wolkengebiet und die Horizontalebene, in welcher der überhitzte Dampf an den gesättigten Dampf grenzt, die untere Grenze des Wolkengebietes nennen. Da mit p_1 der Druck in dieser Grenzfläche bezeichnet wurde, so hat die ganze Masse des Wolkengebietes ein Gewicht von p_1 Kilogrammen pro Quadratmeter der Bodenfläche, während die ganze Atmosphäre ein Gewicht von p Kilogrammen pro Quadratmeter der Bodenfläche besitzt.

Die obige Tabelle zeigt, dass nicht nur das Gewicht des Wolkengebietes, sondern auch das Verhältniss desselben zum Totalgewichte der Atmosphäre einen um so kleineren Werth annimmt, je grösser die Ueberhitzung oder je geringer die Dichtigkeit der untersten Schicht ist. Denn für die Verhältnisszahl p_1/p ergeben sich aus der obigen Tabelle die folgenden Werthe:

v	= 1,65	16,6	72,55	521,4	∞
$\frac{p_1}{p}$	= 1	0,406	0,259	0,156	0

Wenn z. B. $v = 16{,}6$ ist, so beträgt das Gewicht des Wolkengebietes 429 kg pro Quadratmeter oder 40,6 Proc. vom Totalgewichte der Atmosphäre; wenn dagegen $v = 521{,}4$ ist, so beträgt das Gewicht des Wolkengebietes nur 5,25 kg pro Quadratmeter oder 15,6 Proc. vom Totalgewichte der Atmosphäre.

Noch viel kleinere Werthe ergeben sich für die Masse des Wolkengebietes pro Quadratmeter der Bodenfläche in der Atmosphäre eines Weltkörpers, an dessen Oberfläche die Fallbeschleunigung beträchtlich grösser ist als an der Erdoberfläche. So z. B. würde in Bezug auf einen Weltkörzer von der Grösse und Masse der Sonne sich ergeben, dass die Masse des Wolkengebietes nur den 27,4-ten Theil beträgt von derjenigen Masse, welche unter gleichen Umständen für einen Weltkörper von der Grösse und Masse der Erde sich ergeben würde. Wenn man also z. B. wieder annimmt, dass dem Werthe $t = +100$ Grad Celsius der Werth

Digitized by Google

$v = 521{,}4$ entspricht, so würde in der Dampfatmosphäre eines Weltkörpers von der Grösse und Masse der Sonne unter diesen Umständen die ganze Masse des Wolkengebietes nur 0,19 kg pro Quadratmeter der Bodenfläche betragen.

Da bei einer durch Verticalströmungen verursachten wirklichen Wolkenbildung immer nur ein Bruchtheil von der ganzen Masse des Wolkengebietes zur Condensation gelangen kann, so folgt hieraus, dass bei sehr geringer Dichtigkeit der untersten Schicht oder bei sehr grosser Entropie der Dampfatmosphäre eine Wolkenbildung überhaupt nicht — oder wenigstens nur in verschwindend geringem Maasse — eintreten kann.

Bei unendlich kleiner Dichtigkeit der untersten Schicht würde demnach die ganze Wasserdampfatmosphäre als eine ideale Gasatmosphäre behandelt, und die Höhe derselben nach der in § 2 für ideale Gase gefundenen Gleichung berechnet werden dürfen. Der Bodentemperatur $t = +100^0$ würde also bei einem Weltkörper von der Grösse und Masse der Erde die Atmosphärenhöhe $H = 75900$ m, und bei einem Weltkörper von der Grösse und Masse der Sonne die Atmosphärenhöhe $H = 2770$ m entsprechen.

Unter der Voraussetzung, dass der hier speciell für Wasserdampf gefundene Satz auch für andere condensirbare Gase als gültig zu betrachten ist, würde man denselben auch auf die wirkliche Sonnenatmosphäre anwenden können. Wenn es also gelänge, den Nachweis zu führen, dass die Sonnenatmosphäre eine ausserordentlich grosse Entropie besitzt, so würde hiermit zugleich der Beweis geführt sein, dass Condensationsproducte in wahrnehmbaren Quantitäten in der Sonnenatmosphäre überhaupt nicht entstehen können.

§ 46. Einfluss der Dissociation auf die Form der adiabatischen Zustandslinie.

Wenn zwischen dem beweglichen Kolben und dem Boden eines cylindrischen Gefässes, dessen Wände für Wärme undurchdringlich sind, ein Kilogramm Knallgas eingeschlossen ist, dessen Temperatur anfänglich so hoch war, dass eine

Digitized by Google

chemische Verbindung der beiden Gase Wasserstoff und Sauerstoff noch nicht eintreten konnte, so wird bei einer durch Verschiebung des Kolbens nach aussen veranlassten adiabatischen Ausdehnung des Gases die Temperatur desselben allmählich bis zu demjenigen Punkte sinken, bei welchem die chemische Verbindung der beiden Gase beginnt, und bei immer weiter fortgesetzter adiabatischer Ausdehnung wird nach und nach die ganze Masse in die Zustandsform des Wasserdampfes übergehen.

Wenn dann später wieder eine adiabatische Compression stattfände, so würde die Gasmasse in umgekehrter Reihenfolge dieselben Zustände durchlaufen und schliesslich wieder in die Zustandsform des Knallgases zurückkehren. Jeder bestimmten Stellung des Kolbens zwischen denjenigen beiden Grenzstellungen, bei welchen der Dissociationsprocess resp. beginnt und endigt, wird ein bestimmtes Mischungsverhältniss der beiden Gase Wasserdampf und Knallgas entsprechen.

Für diejenigen beiden Wärmequantitäten U und Q, welche einer Gasmasse von 1 kg Gewicht zugeführt werden müssten, um dieselbe resp. das eine mal bei constantem Volumen v, das andere mal bei constantem Drucke p, vom absoluten Nullpunkte bis zur absoluten Temperatur T zu erwärmen und in denjenigen Zustand überzuführen, welcher den zusammengehörigen Werthen p, v, T entspricht, gilt nach der mechanischen Wärmetheorie die Gleichung:

(453) $$Q = U + Apv, \quad \text{oder} \quad dQ = dU + Ad(pv).$$

Die Wärmequantität U soll die innere Wärme, und die Wärmequantität Q die Totalwärme der Masse genannt werden.

Für die adiabatische Zustandsänderung gilt nach der mechanischen Wärmetheorie die Gleichung:

(454) $$dU + Ap\,dv = 0,$$

und nach Substitution des hieraus für dU zu entnehmenden Werthes kann man der vorhergehenden Gleichung auch die folgende Form geben:

(455) $$dQ = Av\,dp.$$

Digitized by Google

Wenn das Gemisch von Knallgas und Wasserdampf in demjenigen Zeitpunkte, welchem der durch die Werthe p, v, T charakterisirte Zustand entspricht, x Kilogramm Knallgas und $1 - x$ Kilogramm Wasserdampf enthielt, und wenn mit W die Dissociationswärme des Wasserdampfes bei constantem Volumen bezeichnet wird (oder diejenige Wärmequantität, um welche die innere Wärme von 1 kg Knallgas grösser ist als die innere Wärme eines Kilogramms Wasserdampf von gleichem Volumen und gleicher Temperatur), wenn ferner mit c_1 und c_0, resp. die Werthe der specifischen Wärme des Knallgases und des Wasserdampfes bei constantem Volumen bezeichnet werden, so ist die bei adiabatischer Compression stattfindende Zunahme der inneren Wärme zu berechnen aus der Gleichung:

$$dU = c_1 x\, dT + c_0 (1 - x)\, dT + W\, dx. \tag{456}$$

In Bezug auf das Dissociationsgesetz soll hier die nur annäherungsweise richtige Voraussetzung gemacht werden, dass der Dissociationsprocess proportional der Temperaturzunahme fortschreitet. Wenn also mit T_0 und T_1 resp. die Temperaturen zu Anfang und am Ende des Dissociationsprocesses bezeichnet werden, so ist hiernach:

$$x = \frac{T - T_0}{T_1 - T_0}, \quad \text{oder} \quad dx = \frac{dT}{T_1 - T_0} \tag{457}$$

zu setzen, und nach Substitution des hieraus für dT zu entnehmenden Werthes kann man der vorhergehenden Gleichung die folgende Form geben:

$$dU = (c_1 - c_0)(T_1 - T_0)\, x\, dx + c_0 (T_1 - T_0) dx + W dx. \tag{458}$$

Indem man diese Gleichung zwischen den Grenzen $x = 0$ und $x = 1$ integrirt (wobei die Grössen W, c_1, c_0 annäherungsweise als constant betrachtet werden dürfen), erhält man für die ganze während des Dissociationsprocesses stattfindende Zunahme der inneren Wärme den Werth:

$$U_1 - U_0 = \left(\frac{c_1 + c_0}{2}\right)(T_1 - T_0) + W, \tag{459}$$

und nach Gleichung (453) für die gleichzeitig stattfindende Zunahme der Totalwärme den Werth:

Digitized by Google

$$(460) \qquad Q_1 - Q_0 = U_1 - U_0 + A\int_{p_0, v_0}^{p_1, v_1} d(pv).$$

Wenn mit R_1 und R_0 die Werthe der Constanten des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes, resp. für Knallgas und Wasserdampf bezeichnet werden, so kann man der letzteren Gleichung auch die folgende Form geben:

$$(461) \quad Q_1 - Q_0 = \left(\frac{c_1 + c_0}{2}\right)(T_1 - T_0) + W + A(R_1 T_1 - R_0 T_0).$$

Zur Berechnung der während des Dissociationsprocesses stattfindenden Volumenänderung kann man die Gleichung (458) benutzen, indem man darin für die Grössen dU und x, resp. die aus den Gleichungen (454) und (457) zu entnehmenden Werthe einsetzt; man erhält dann die Gleichung:

$$(462) \quad -Ap\,dv = \left\{(c_1 - c_0)\left(\frac{T - T_0}{T_1 - T_0}\right) + c_0 + \frac{W}{T_1 - T_0}\right\} dT.$$

Der Totaldruck setzt sich zusammen aus den beiden Beiträgen $\mathfrak{p}_1$ und $\mathfrak{p}_0$, welche resp. das Knallgas und der Wasserdampf zu demselben liefern. Nach dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze sind diese Drucke zu berechnen aus den Gleichungen:

$$(463) \qquad \mathfrak{p}_1\left(\frac{v}{x}\right) = R_1 T, \qquad (464) \quad \mathfrak{p}_0\left(\frac{v}{1-x}\right) = R_0 T,$$

$$(465) \qquad p = \mathfrak{p}_1 + \mathfrak{p}_0 = \frac{T}{v}\{R_1 x + R_0(1 - x)\},$$

welcher letzteren man nach Substitution des aus Gleichung (457) für x zu entnehmenden Werthes die folgende Form geben kann:

$$(466) \qquad p = \frac{T}{v}\left\{\left(\frac{R_1 - R_0}{T_1 - T_0}\right)(T - T_0) + R_0\right\}.$$

Wenn man diesen Ausdruck für p in Gleichung (462) einsetzt und nachher die Integration derselben ausführt, so erhält man die folgenden Gleichungen:

$$(467) \qquad -A\int_{v_0}^{v_1}\frac{dv}{v} = \int_{T_0}^{T_1}\left\{\frac{(c_1 - c_0)\,T + (c_0 T_1 - c_1 T_0 + W)}{(R_1 - R_0)\,T^2 + (R_0 T_1 - R_1 T_0)\,T}\right\} dT,$$

$$(468) \quad A\log\left(\frac{v_0}{v_1}\right) = \left(\frac{c_1 - c_0}{R_1 - R_0}\right)\log\left(\frac{R_1}{R_0}\right) + \left(\frac{W + c_0 T_1 - c_1 T_0}{R_0 T_1 - R_1 T_0}\right)\log\left(\frac{R_0 T_1}{R_1 T_0}\right).$$

Digitized by Google

Annäherungsweise kann man hierin $c_1 = 0{,}406$, $c_0 = 0{,}37$, $R_1 = 70{,}5$, $R_0 = 47$ und $W = 3300$ setzen, indem man voraussetzt, dass v_0 sehr gross war, und dass infolge dessen die während des Dissociationsprocesses zunehmende Dichtigkeit am Ende desselben diejenige Grenze noch nicht überschritten hatte, bei welcher die annähernde Gültigkeit des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes aufhört.

Die beiden Grenztemperaturen T_1 und T_0 sind noch nicht genügend bekannt; insbesondere fehlt die genauere Kenntniss des Gesetzes, nach welchem dieselben mit dem ursprünglichen Drucke oder dem Entropiewerthe des Wasserdampfes sich ändern. Bei atmosphärischem Drucke liegt wahrscheinlich die obere Grenztemperatur zwischen 3000 und 4000 Grad, die untere zwischen 1000 und 2000 Grad. Wenn man demgemäss annäherungsweise $T_1 = 3500$ und $T_0 = 1500$ setzt, so erhält man die Werthe:

$$(469) \qquad U_1 - U_0 = 4076, \qquad (470) \qquad Q_1 - Q_0 = 4492,$$

$$(471) \qquad \frac{v_0}{v_1} = 431\,000.$$

Wenn zwar den numerischen Resultaten dieser Untersuchung nur ein geringes Gewicht beizulegen ist, so darf doch der Zweck derselben als erreicht betrachtet werden, nämlich zu zeigen, dass bei adiabatischem Dissociationsprocesse einer Gasmasse das Latentwerden der Dissociationswärme W stets eine beträchtliche Dichtigkeitszunahme bedingt, und dass der Quotient v_0/v_1 mit wachsendem Werthe von W ausserordentlich rasch zunimmt. Wenn man z. B. mit Beibehaltung der übrigen Zahlenwerthe $W = 0$ setzte, so würde man aus den obigen Gleichungen die folgenden Werthe erhalten:

$$(472) \qquad U_1 - U_0 = 776, \qquad (473) \qquad Q_1 - Q_0 = 1192,$$

$$(474) \qquad \frac{v_0}{v_1} = 11{,}56.$$

Die wirkliche Dichtigkeit am Ende des Processes ist also etwa 37000mal so gross als diejenige Dichtigkeit, welche die Gasmasse ohne das Latentwerden der Wärmequantität W (oder

Digitized by Google

bei Wiederzuführung einer gleich grossen Wärmequantität) erreicht haben würde.

Von der Zulässigkeit der obigen Schlussreihe kann man sich auch direct überzeugen, indem man für die Verhältnisszahl v_0/v_1 einen unteren Grenzwerth n berechnet, in Bezug auf welchen behauptet werden darf, dass derselbe jedenfalls kleiner ist als der wirkliche Werth jener Verhältnisszahl. Man findet diesen Grenzwerth n, indem man zunächst $T_1 = T+t$ und $T_0 = T-t$ setzt. Aus Gleich. (468) ergibt sich alsdann, dass v_0/v_1 um so kleiner wird, je kleiner die Grösse t angenommen wird. So z. B. würde man für $T = 2500^0$ die folgenden zusammengehörigen Werthe erhalten:

t =	1000	500	0
$\frac{v_0}{v_1}$ =	431 000	65 050	15 630

Wenn man demgemäss $t = 0$, also $T_1 = T_0 = T$ und $v_0/v_1 = n$ setzt, so nimmt jene Gleichung die folgende Form an:

$$A \log n = \frac{W}{(R_1 - R_0)\, T} \log\left(\frac{R_1}{R_0}\right), \tag{475}$$

und zeigt in dieser Form, dass n um so kleiner wird, je grösser T angenommen wird.

Bei atmosphärischem Drucke entspricht der halbvollendeten Dissociation eine absolute Temperatur von etwa 2300 Grad, und für diesen Werth von T ergibt sich aus obiger Gleichung der Werth $n = 36180$. Bei kleineren Drucken würde auch für die Dissociationstemperatur T ein kleinerer Werth einzusetzen sein. Wenn also in Bezug auf den oben untersuchten adiabatischen Dissociationsprocess die Annahme gemacht wird, dass der Druck der Gasmasse bei halbvollendeter Dissociation die Grösse des atmosphärischen Druckes noch nicht erreicht hatte, so wird man unter den hier gemachten Voraussetzungen behaupten dürfen, dass der wirkliche Werth des Verhältnisses v_0/v_1 jedenfalls grösser als 36180 sein muss.

Die Resultate der obigen Untersuchung kann man sich auf die in Fig. 19 angedeutete Weise veranschaulichen, indem

Digitized by Google

man das Gesetz, nach welchem die absolute Temperatur T mit den Werthen von p und v sich ändert, mittelst der Temperaturfläche geometrisch darstellt. Das Dissociationsgebiet erscheint in dieser Fläche durch einen terrassenartigen Absatz dargestellt, und die adiabatischen Curven besitzen infolge dessen je zwei Eckpunkte, welche den beiden Grenzen dieses Gebietes entsprechen. Jedem bestimmten Entropiewerthe des Wasserdampfes entspricht eine bestimmte Lage der adiabatischen Curve, und jede von diesen Curven wird durch ihre beiden Eckpunkte in drei Strecken zerlegt. Für den innerhalb des Dissociationsgebietes liegenden Theil gelten die Gleichungen (462) und (466), während oberhalb und unterhalb des Dissociationsgebietes die Curve dem für ideale Gase geltenden Poisson'schen Gesetze folgt.

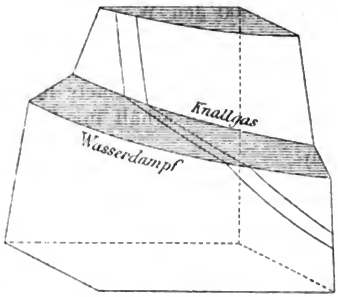


Fig. 19.

Wenn man das Gewicht der Gasmasse pro Cubikmeter mit γ bezeichnet und demgemäss $\gamma v = 1$ setzt, so kann man der Gleichung (467) auch die folgende Form geben:

$$\frac{d\gamma}{dT} = \frac{\gamma}{A} \frac{(c_1 - c_0)\,T + c_0\,T_1 - c_1\,T_0 + W}{(R_1 - R_0)\,T^2 + (R_0\,T_1 - R_1\,T_0)\,T}. \tag{476}$$

Für die beiden Endpunkte der innerhalb des Dissociationsgebietes liegenden Strecke erhält man aus dieser Gleichung die folgenden zusammengehörigen Zahlenwerthe:

$$\begin{cases} T = 1500 \\ \gamma = \gamma_0 \\ \frac{d\gamma}{dT} = 0{,}01215\,.\,\gamma_0 \end{cases} \qquad \begin{cases} T = 3500 \\ \gamma = 431\,000\,.\,\gamma_0 \\ \frac{d\gamma}{dT} = 1523\,.\,\gamma_0. \end{cases}$$

Ausserhalb des Dissociationsgebietes ist der Werth des obigen Differentialquotienten nach dem Poisson'schen Gesetze zu berechnen aus der Gleichung $T.v^{k-1} = \text{Const.}$, oder:

Digitized by Google

$$\frac{d\gamma}{dT} = \frac{\gamma}{(k-1)\,T}. \tag{477}$$

Hierin kann für die im Wasserdampfgebiete liegende Strecke annäherungsweise $k = 1{,}3$ gesetzt werden, und man erhält für $T = 1500$ den Werth:

$$\frac{d\gamma}{dT} = 0{,}00222\,.\,\gamma_0. \tag{478}$$

Für die im Knallgasgebiete liegende Strecke ist $k = 1{,}41$ zu setzen, und man erhält für $T = 3500$ den Werth:

$$\frac{d\gamma}{dT} = 300{,}3\,.\,\gamma_0. \tag{479}$$

Hieraus folgt, dass der Werth des obigen Differentialquotienten beim Beginn der Dissociation sprungweise von $0{,}00222\,.\,\gamma_0$ bis auf $0{,}01215\,.\,\gamma_0$ zunimmt und bei Beendigung der Dissociation sprungweise von $1523\,.\,\gamma_0$ bis auf $300{,}3\,.\,\gamma_0$ abnimmt.

Der Differentialquotient von Q, nach T genommen, hat nach Gleichung (453) die Grösse:

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{dU}{dT} + A\frac{d(pv)}{dT}. \tag{480}$$

Für die beiden auf der rechten Seite stehenden Differentialquotienten, von denen der erstere aus den Gleichungen (458) und (457), der letztere aus Gleichung (466) berechnet werden kann, erhält man die folgenden Ausdrücke:

$$\frac{dU}{dT} = c_0 + \frac{W + (c_1 - c_0)\,(T - T_0)}{T_1 - T_0}, \tag{481}$$

$$\frac{d(pv)}{dT} = R_0 + \frac{(R_1 - R_0)\,(2\,T - T_0)}{T_1 - T_0}. \tag{482}$$

Aus diesen Gleichungen ergeben sich die folgenden zusammengehörigen Zahlenwerthe:

T	=	1500	3500	$A\frac{d(pv)}{dT}$ =	0,1524	0,2632
$\frac{dU}{dT}$	=	2,02	2,056	$\frac{dQ}{dT}$ =	2,1724	2,3192

Ausserhalb des Dissociationsgebietes ist $dQ/dT = c_p$ zu setzen, und zwar ist für das Wasserdampfgebiet $c_p = 0{,}48$. für das Knallgasgebiet $c_p = 0{,}5721$ zu setzen.

Wenn man nunmehr die oben für den Differentialquotienten $d\gamma/dT$ gefundenen Werthe durch die hier für dQ/dT

Digitized by Google

gefundenen Werthe dividirt, so erhält man für den Differentialquotienten $d\gamma/dQ$ die folgenden Werthe:

$$\begin{array}{rcll} T & = & 1500 & 3500 \\ \dfrac{d\gamma}{dQ} & = & \begin{cases} 0{,}00463\,.\,\gamma_0 \\ 0{,}00559\,.\,\gamma_0 \end{cases} & \begin{cases} 656\,.\,\gamma_0 \\ 525\,.\,\gamma_0 \end{cases} \end{array}.$$

Beim Beginn der Dissociation wächst dieser Differentialquotient sprungweise von $0{,}00463\,.\,\gamma_0$ bis auf $0{,}00559\,.\,\gamma_0$, während derselbe bei Beendigung der Dissociation sprungweise von $656\,.\,\gamma_0$ bis auf $525\,.\,\gamma_0$ abnimmt.

§ 47. Dissociationsgebiet der Wasserdampfatmosphäre.

In der Atmosphäre eines Weltkörpers, an dessen Oberfläche die Fallbeschleunigung gleich Ng ist, entspricht der Tiefenzunahme dz die Druckzunahme:

$$dp = N\gamma\,dz = \frac{N\,dz}{v}, \tag{483}$$

und wenn man den hieraus für das Product $v\,dp$ zu entnehmenden Ausdruck in Gleichung (455) einsetzt, so erhält man für die entsprechende Zunahme der Totalwärme den Werth:

$$dQ = A\,N\,dz. \tag{484}$$

Für einen Weltkörper von der Grösse und Masse der Sonne ist $N = 27{,}4$ zu setzen, und es wird:

$$\frac{dQ}{dz} = \frac{27{,}4}{424} = 0{,}0647. \tag{485}$$

Wenn die Grösse z in Meilen (statt in Metern) ausgedrückt wird, so ergibt sich für den obigen Differentialquotienten der Werth:

$$\frac{dQ}{dz} = 7420\,.\,0{,}0647 = 480\,. \tag{486}$$

Mit zunehmender Tiefe wächst also die Totalwärme eines Kilogramms um 0,0647 Wärmeeinheiten pro Meter oder um 480 Wärmeeinheiten pro Meile.

Da nach Gleichung (470) während der Dissociation des Wasserdampfes die Totalwärme um etwa 4492 Wärmeeinheiten zunimmt, so ergibt sich hiernach für die Höhe des Dissociationsgebietes der adiabatischen Wasserdampfatmosphäre der Werth:

Digitized by Google

$$z_1 - z_0 = \frac{4492}{480} = 9{,}36 \text{ Meilen.} \tag{487}$$

Indem man die am Schlusse des vorigen Paragraphen für den Differentialquotienten:

$$\frac{d\gamma}{dQ} = \frac{d\gamma}{480 \,.\, dz} \tag{488}$$

gefundenen Werthe mit 480 multiplicirt, erhält man für den Differentialquotienten $d\gamma/dz$ die folgenden Werthe:

$z =$	z_0	z_1	$\frac{d\gamma}{dz} =$	$\begin{cases} 2{,}222 \,.\, \gamma_0 \\ 2{,}684 \,.\, \gamma_0 \end{cases}$ $\begin{cases} 315\,000 \,.\, \gamma_0 \\ 252\,000 \,.\, \gamma_0 \end{cases}$
$T =$	1500	3500		

An der oberen Grenze des Dissociationsgebietes wächst also dieser Differentialquotient sprungweise von $2{,}222 \,.\, \gamma_0$ bis auf $2{,}684 \,.\, \gamma_0$, und an der unteren Grenze nimmt derselbe sprungweise ab von $315\,000 \,.\, \gamma_0$ bis auf $252\,000 \,.\, \gamma_0$.

Wenn man das Gesetz, nach welchem die Dichtigkeit mit der Tiefe zunimmt, durch eine Curve geometrisch darstellt, so ergibt sich, dass dem Werthe $z = z_0$ eine einspringende und dem Werthe $z = z_1$ eine vorspringende Ecke entspricht (Fig. 20). Das zwischen diesen beiden Eckpunkten liegende, steiler ansteigende Stück der Curve veranschaulicht das raschere Wachsen der Dichtigkeit innerhalb des Dissociationsgebietes.

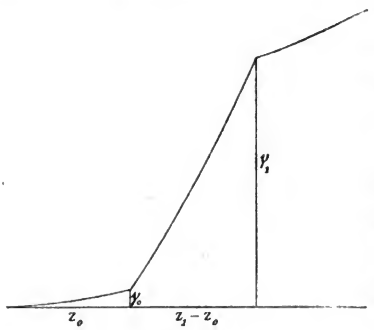


Fig. 20.

Nach Gleich. (471) ist die Dichtigkeit an der unteren Grenze des Dissociationsgebietes etwa 431 000mal so gross als an der oberen Grenze. Es ist daher denkbar, dass die Atmosphäre an der unteren Grenze eine Dichtigkeit besitzt, welche gross genug ist, um den Durchgang der Lichtstrahlen fast gänzlich zu verhindern, während dieselbe an der oberen Grenze nahezu vollkommen durchsichtig ist. Da aus einer

Digitized by Google

Entfernung von 20 Millionen Meilen betrachtet die Dicke der Dissociationsschicht unter einem Gesichtswinkel von 0,1 Secunde erscheinen würde, so müsste der Weltkörper unter solchen Umständen dem unbewaffneten Auge den Anblick einer scharf begrenzten leuchtenden Scheibe darbieten.

Unterhalb des Dissociationsgebietes gilt für die der Tiefenzunahme dz entsprechenden Zunahmen von Q und T die Gleichung:

$$dQ = c_p\, dT = 480\,.\,dz, \tag{489}$$

in welcher $c_p = 0{,}5721$ zu setzen ist. Für die dem Werthe $z = z_2$ entsprechenden Werthe $Q = Q_2$ und $T = T_2$ erhält man hiernach die Gleichung:

$$z_2 - z_1 = \frac{0{,}5721\,(T_2 - T_1)}{480} = \frac{Q_2 - Q_1}{480}, \tag{490}$$

aus welcher man für $T_1 = 3500$ und $T_2 = 100\,000$ (indem man einstweilen voraussetzt, dass vor dem Erreichen dieser letzteren Temperatur eine Dissociation der Gase Wasserstoff und Sauerstoff noch nicht stattgefunden hat) die folgenden Werthe erhält:

$$z_2 - z_1 = 115 \text{ Meilen}, \tag{491}$$

$$Q_2 - Q_1 = 55200 \text{ Wärmeeinheiten}. \tag{492}$$

Der dem Werthe $z = z_2$ entsprechende Werth $\gamma = \gamma_2$ kann nach dem Poisson'schen Gesetze berechnet werden aus der Gleichung:

$$\frac{\gamma_2}{\gamma_1} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{1}{k-1}} = \left(\frac{100\,000}{3500}\right)^{2{,}44} = 3568, \text{ oder:} \tag{493}$$

$$\frac{\gamma_2}{\gamma_0} = 3568\,.\,431\,000 = 1\,538\,000\,000, \tag{494}$$

wenn vorausgesetzt wird, dass γ_0 sehr klein ist, und dass infolge dessen der aus dieser Gleichung für die Grösse γ_2 sich ergebende Werth diejenige Grenze nicht überschreitet, bei welcher die annähernde Gültigkeit des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes aufhören würde. Dieser Voraussetzung entspricht die Annahme eines hinlänglich grossen Entropiewerthes der Atmosphäre.

Digitized by Google

Jedem bestimmten Entropiewerthe entspricht eine bestimmte Lage des Durchschnittspunktes der adiabatischen Curve mit der Isotherme von Null Grad Celsius, und der diesem Durchschnittspunkte entsprechende Werth von v kann in gewissem Sinne als Maass der Entropie gelten, insofern die Grösse desselben mit dem Entropiewerthe stetig zunimmt. Für diesen Volumenwerth $v = v' = 1/\gamma'$ erhält man nach dem Poisson'schen Gesetze die Gleichung:

$$\frac{v'}{v_0} = \frac{\gamma_0}{\gamma'} = \left(\frac{1500}{273}\right)^{\frac{10}{3}} = 292{,}7, \text{ oder:} \tag{495}$$

$$\frac{v'}{v_2} = \frac{\gamma_2}{\gamma'} = 450\,000\,000\,000. \tag{496}$$

Wenn man beispielsweise $\gamma_2 = 1000$ kg setzte, so würde man den Werth $v' = 450$ Millionen Cubikmeter erhalten; d. h. wenn in der Tiefe z_2 die Dichtigkeit der Atmosphäre gleich der des Wassers wäre, so betrüge das specifische Volumen an der Stelle, wo die Temperatur gleich Null Grad Celsius ist, mehr als das Zweimillionenfache von demjenigen Volumen, welches der gesättigte Dampf bei dieser Temperatur besitzt. In diesem Falle würde also die Bedingung für die Gültigkeit des am Schlusse des § 45 gefundenen Satzes annäherungsweise als erfüllt zu betrachten sein, nach welchem die oberhalb des Dissociationsgebietes befindliche Wasserdampfatmosphäre in ihrer ganzen Höhe als eine ideale Gasatmosphäre behandelt werden dürfte. Die Höhe derselben würde hiernach berechnet werden können aus der Gleichung:

$$z_0 = \frac{Q_0}{480} = \frac{c_p T_0}{480}. \tag{497}$$

Wenn man hierin $T_0 = 1500$ und $c_p = 0{,}48$ setzt, so erhält man die Werthe $Q_0 = 720$ Wärmeeinheiten und $z_0 = 1{,}5$ Meilen. Hiernach würden für die Grössen z, T, Q, γ die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Zahlenwerthe sich ergeben:

z	= 0	1,5	10,86	125,86
T	= 0	1500	3500	100 000
Q	= 0	720	5212	60 412
$\frac{\gamma}{\gamma_0}$	= 0	1	431 000	1 538 000 000

Digitized by Google

Die Art und Weise, in welcher das Gesetz der Dichtigkeitszunahme durch die Grösse der Dissociationswärme beeinflusst wird, erkennt man am besten, indem man die obige Rechnung unter Annahme des fingirten Falles $W=0$ wiederholt, wobei man mit Benutzung der Gleichungen (473) und (474) zu den folgenden Resultaten gelangen würde:

z	= 0	1,5	10,86	125,86
T	= 0	1500	9268	105 768
Q	= 0	720	5212	60 412
$\frac{\gamma}{\gamma_0}$	= 0	1	124,4	47 276

Die Vergleichung dieser beiden Tabellen zeigt, dass in der Tiefe von 125,86 Meilen die wirkliche Dichtigkeit etwa 32500mal so gross ist als diejenige Dichtigkeit, welche unter sonst gleichen Umständen für diese Stelle sich ergeben würde, wenn die Dissociationswärme W gleich Null wäre.

Nach Gleichung (494) würde dem Werthe $\gamma_2 = 1000$ kg der Werth $\gamma_0 = 1/1\,538\,000$ kg entsprechen. Hiernach erhält man aus der Mariotte-Gay-Lussac'schen Gleichung für den Druck an der oberen Grenze des Dissociationsgebietes den Werth:

$$(498) \qquad p_0 = R\gamma_0 T_0 = \frac{47 \cdot 1500}{1\,538\,000} = 0{,}0458 \text{ kg},$$

und da vorausgesetzt wurde, dass die Gravitationskraft an der Oberfläche des Weltkörpers 27,4mal so gross ist als an der Erdoberfläche, so folgt hieraus, dass in diesem Falle die ganze Masse der oberhalb des Dissociationsgebietes befindlichen reinen Wasserdampfatmosphäre nur etwa den 600-sten Theil eines Kilogramms pro Quadratmeter der Oberfläche betragen würde. Wenn also durch directe Beobachtungen constatirt wäre, dass die Dichtigkeit der Atmosphäre in der Tiefe von einigen hundert Meilen unter der Oberfläche noch beträchtlich kleiner ist als die des Wassers, so würde hieraus geschlossen werden dürfen, dass der oberhalb des Dissociationsgebietes in der Zustandsform des reinen Wasserdampfes befindliche Theil der Atmosphäre eine Masse besitzt, welche sehr viel weniger als den 600-sten Theil eines Kilogramms pro Quadratmeter der Oberfläche beträgt.

Digitized by Google

Der obigen Untersuchung war die Annahme zu Grunde gelegt, dass vor dem Erreichen der Temperatur von 100 000 Grad eine Dissociation der beiden Gase Wasserstoff und Sauerstoff noch nicht stattgefunden hatte. Ein noch viel kleinerer Werth würde für die Masse der oberhalb des Dissociationsgebietes befindlichen reinen Wasserdampfatmosphäre unter den hier gemachten Voraussetzungen sich ergeben, wenn vor dem Erreichen jener Temperatur eine solche Dissociation in der That stattfände, d. h. wenn unterhalb jenes ersten Dissociationsgebietes noch ein zweites Dissociationsgebiet läge, insofern das Eintreten einer neuen Dissociation ein abermaliges rascheres Wachsen der Dichtigkeit mit zunehmender Tiefe bedingen würde.

Mit zunehmender Dichtigkeit wachsen zugleich die Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetze, insofern nach dem Ueberschreiten einer gewissen Dichtigkeitsgrenze das fernere Wachsen der Dichtigkeit langsamer erfolgt, als bei fortgesetzter Gültigkeit jenes Gesetzes der Fall sein würde. Die Art und Weise, in welcher das Gesetz der Dichtigkeitszunahme und das Gesetz der Temperaturzunahme durch diese Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetze beeinflusst werden, kann man sich annäherungsweise verdeutlichen, indem man untersucht, wie die Zustandslinie der Atmosphäre in dem extremen Falle beschaffen sein würde: wenn beim Erreichen einer gewissen oberen Dichtigkeitsgrenze das fernere Wachsen der Dichtigkeit ganz aufhörte, und wenn zugleich bis zum Erreichen dieser Grenze das Mariotte'sche Gesetz in aller Strenge gültig bliebe.[1])

Aus der Voraussetzung des adiabatischen Gleichgewichtszustandes würde für diesen Fall sich ergeben, dass mit dem Wachsen der Dichtigkeit zugleich das fernere Wachsen der Temperatur aufhören müsste, insofern die Temperaturzunahme eines sinkenden Massentheilchens lediglich von der durch die Volumenverminderung desselben bedingten Compressionsarbeit herrührt. Unterhalb derjenigen Fläche, in welcher die Dichtigkeit jenen Maximalwerth erreicht, wird daher nicht nur die Dichtigkeit, sondern auch die Tempe-

1) Vgl. § 35, Fig. 16.

Digitized by Google

ratur überall constant sein. Wenn also z. B. die Entropie der Dampfatmosphäre eine so geringe Grösse hätte, dass die oben mit γ_0 bezeichnete Dichtigkeit an der oberen Grenze des Dissociationsgebietes jenen Maximalwerth bereits erreichte, so würde überhaupt keine Dissociation stattfinden.

Denkt man sich in einer Dampfatmosphäre von grosser Entropie infolge localen Wärmeverlustes den Entropiewerth eines Theiles der Atmosphärenmasse so weit abnehmend, dass derselbe beim Hinabsinken jenes Dichtigkeitsmaximum bereits vor dem Eintritte in das Dissociationsgebiet erreichte, so würde aus der obigen Hypothese folgen, dass diese Masse, ohne dissociirt zu werden, bis zu derjenigen Tiefe hinabsinken müsste, in welcher die benachbarte Atmosphärenmasse die gleiche Dichtigkeit besitzt, und dass sie daselbst eine beträchtliche abkühlende Wirkung hervorbringen müsste — nicht nur wegen der relativ niedrigen Temperatur, welche dieselbe aus den oberen Regionen mitbrachte, sondern auch dadurch, dass dieselbe während der allmählich sich vollziehenden Wärme- und Zustands-Ausgleichung die zu ihrer eigenen Dissociation erforderliche Wärmequantität von der umgebenden, bereits dissociirten Atmosphärenmasse entnehmen würde. Da der Process der Wärmeübertragung durch Leitung verhältnissmässig langsam sich vollzieht, so würde diese abkühlende Wirkung während eines verhältnissmässig langen Zeitraumes fortdauern können.

§ 48. Hypothesen über die Photosphäre der Sonne.

Der adiabatische Gleichgewichtszustand eines gasförmigen Weltkörpers darf im Sinne der „Mechanik" allerdings ein Gleichgewichtszustand genannt werden, insofern man die durch den Wärmezustand bedingten physikalischen Eigenschaften der einzelnen Massentheilchen bei „statischen" Untersuchungen als unveränderlich gegeben zu betrachten pflegt. Wenn man jedoch den Begriff des Gleichgewichtszustandes in der strengeren Bedeutung des Wortes auffasst und mit demselben die Vorstellung des „Beharrungszustandes" verbindet, oder eines Zustandes, welcher bei gänz-

Digitized by Google

licher Abwesenheit von äusseren Einwirkungen für immer fortbestehen müsste, so wird man zugeben müssen, dass bei einem isolirt im Weltenraume schwebenden gasförmigen Weltkörper, so lange noch Wärme in demselben enthalten ist, von einem Gleichgewichtszustande überhaupt nicht die Rede sein kann, dass vielmehr ein solcher Weltkörper niemals zur Ruhe gelangen kann, weil die fortdauernde Ausstrahlung von Wärme in den leeren Raum das Zustandekommen eines solchen Ruhezustandes stets verhindern wird. Die Wirkung dieser Wärmeausstrahlung kann man sich verdeutlichen, indem man statt des „continuirlichen" zunächst einen „discontinuirlichen" Ausstrahlungsprocess voraussetzt, d. h. indem man annimmt, dass die Perioden der Wärmeausstrahlung voneinander getrennt sind durch Zeitintervalle, in denen keine Wärmeausstrahlung stattfindet.

Wenn die Dichtigkeit eines im adiabatischen Gleichgewichtszustande befindlichen gasförmigen Weltkörpers im Mittelpunkte desselben so gross vorausgesetzt wird, dass die Masse daselbst nahezu als undurchdringlich für Wärmestrahlen anzusehen ist, so wird die von dem centralen Theile ausgestrahlte Wärmequantität verschwindend gering sein, weil die denselben umgebenden Schichten die Ausstrahlung fast vollständig verhindern. Die von der Oberflächenschicht ausgestrahlte Wärmequantität wird wegen der daselbst herrschenden niedrigen Temperatur ebenfalls verschwindend klein sein. Hieraus folgt, dass es unter den einzelnen concentrischen Schichten, aus welchen man sich die ganze Kugel zusammengesetzt denken kann, eine bestimmte Schicht geben muss, in welcher die Wärmeausstrahlung ein Maximum erreicht.

Dem Zustande eines jeden Massentheilchens entspricht ein bestimmter Punkt in der Temperaturfläche, und die Zustandsänderungen können als Bewegungen dieser Zustandspunkte längs der Temperaturfläche aufgefasst werden. Jede Wärmeabgabe bedingt einen Entropieverlust oder eine Abnahme des Werthes der isentropischen Constanten. Während bei dem ursprünglichen adiabatischen Gleichgewichtszustande die Zustandspunkte sämmtlicher Schichten in einer

Digitized by Google

und derselben adiabatischen oder isentropischen Curve lagen, werden infolge der Wärmeausstrahlung die Zustandspunkte der einzelnen Schichten nach Maassgabe ihres Entropieverlustes in tiefer liegende isentropische Curven hinabrücken, und infolge dessen wird die Zustandslinie des Weltkörpers nunmehr eine von der ursprünglichen isentropischen Zustandslinie abweichende Form und Lage annehmen.

Wenn die Wärmeabgabe einer jeden Schicht ihrer absoluten Temperatur proportional wäre, und der Entropieverlust infolge dessen überall dieselbe Grösse hätte, so würde die neue Zustandslinie wiederum eine isentropische Curve sein. Da jedoch die Wärmeausstrahlung in den leeren Raum einer höheren Potenz der absoluten Temperatur proportional zunimmt, so wird der Entropieverlust in der Richtung von der Oberfläche nach dem Mittelpunkte zunächst wachsen, später aber wieder abnehmen, da im Mittelpunkte selbst die Wärmeausstrahlung verschwindend gering ist. Der Entropieverlust wird daher in einer bestimmten Schicht ein Maximum erreichen, und zwar in einer Schicht, welche der Oberfläche näher liegt als die oben erwähnte Schicht der stärksten Wärmeausstrahlung.

Annäherungsweise kann man sich die hierdurch bedingte Zustandsänderung des ganzen Weltkörpers veranschaulichen, indem man annimmt, dass ausschliesslich in dieser einen Schicht ein Entropieverlust stattfand, und dass alle übrigen Schichten ihren ursprünglichen gemeinschaftlichen Entropiewerth beibehielten. In diesem Falle würde zunächst ein Uebergang aus dem indifferenten in den labilen Gleichgewichtszustand stattfinden, weil die jener Schicht angehörigen Massentheilchen nunmehr eine Dichtigkeit besitzen, welche grösser ist als die der zunächst unterhalb derselben befindlichen Schicht.

Bei fortdauernder Wärmeausstrahlung wird der Entropieverlust, sowie die Stärke der Schicht, in welcher der Entropieverlust stattfand, allmählich zunehmen, und diese Zunahme ist in gewissem Sinne gleichbedeutend mit der Aufspeicherung eines Vorrathes von latenten Bewegungsursachen, welche in jedem Augenblicke zur Wirkung ge-

Digitized by Google

langen können, sobald infolge irgend welcher Zufälligkeiten eine wenn auch noch so geringfügige Bewegung einmal entstanden war. Die jener Schicht angehörenden Massentheile beginnen alsdann, infolge ihrer grösseren Dichtigkeit in die Tiefe zu sinken, wobei ihr Zustandspunkt anfänglich längs einer isentropischen Curve sich verschieben wird, und zwar längs derjenigen, welche dem kleiner gewordenen Werthe ihrer isentropischen Constanten entspricht. Da das Sinken der oberen schwereren ein gleichzeitiges Emporsteigen der unteren leichteren Massen bedingt, so bilden sich zwei Gruppen von radial gerichteten Strömungen, von denen die eine nach dem Mittelpunkte, die andere nach der Oberfläche gerichtet ist. Durch diese Strömungen, welche fortwährend kältere mit wärmeren Massen in Berührung bringen, wird allmählich eine Ausgleichung der Entropiewerthe oder eine Wiederherstellung des adiabatischen Gleichgewichtszustandes herbeigeführt werden, und zwar wird die neue adiabatische Zustandslinie tiefer liegen als die ursprüngliche.

Die Intensität dieser Ausgleichungsströme wird abhängen von dem Maasse, in welchem während der Dauer des labilen Gleichgewichtszustandes eine Aufspeicherung von Bewegung erzeugenden Ursachen stattgefunden hatte. Die Intensität wird gering sein, wenn unmittelbar nach dem Entstehen der Entropiedifferenz bereits die Wiederausgleichung begann. Wenn jedoch die Wärmeausstrahlung und der durch dieselbe herbeigeführte labile Gleichgewichtszustand längere Zeit hindurch fortgedauert hatten, so ist der Fall denkbar, dass die emporsteigenden Massen eine verhältnissmässig grosse lebendige Kraft erreichen und vermöge derselben bis über die Gleichgewichtsoberfläche der Kugel hinaus sich erheben. während andererseits das plötzliche gleichzeitige Versinken grösserer Massen in die Tiefe zeitweilig beträchtliche locale Depressionen der Oberfläche verursachen kann. Die Wahrscheinlichkeit des Eintretens dieses letzteren Falles wird begünstigt durch gänzliche Abwesenheit von störenden äusseren Einwirkungen, wie z. B. von Aenderungen der Anziehungskräfte, welche von ausserhalb befindlichen Massen auf den Weltkörper ausgeübt werden.

Digitized by Google

Die Lage der Schicht, deren Entropieverlust zunächst den labilen Gleichgewichtszustand herbeiführte, wird abhängen von dem Gesetze, nach welchem bei dem ursprünglich vorhandenen adiabatischen Gleichgewichtszustande die Dichtigkeit und die Temperatur mit wachsender Tiefe zunahmen.

Dass die Zustandslinie der „Sonne“ im grossen und ganzen die Form der adiabatischen Curve hat, darf als in hohem Grade wahrscheinlich betrachtet werden. Denn jede Verticalströmung im Inneren eines gasförmigen Weltkörpers wird auf Herbeiführung des adiabatischen Gleichgewichtszustandes hinwirken, und dass solche Verticalströmungen in der Sonnenmasse wirklich vorkommen, ist durch zahlreiche Beobachtungen constatirt worden. Man darf ferner als wahrscheinlich annehmen, dass in der Sonne diejenige Schicht, in welcher jene durch den Entropieverlust beständig neu erzeugten Bewegungsursachen ihren hauptsächlichen Sitz haben, mit der „Photosphäre“ zusammenfällt. Nach dieser Hypothese würden die „Lichtkörner“ der Photosphäre als Projectionen der aufsteigenden Ströme zu deuten sein, und die dunklen Zwischenräume als die der abwärts gerichteten.

Wenn man ausserdem noch die nach Lockyer's[1]) Beobachtungen wohlbegründet erscheinende Hypothese aufstellt, dass mit der Photosphäre zugleich das „Dissociationsgebiet“ der Sonnensubstanz zusammenfällt, so würde aus der in den vorigen Paragraphen entwickelten — wegen Mangels an genügenden Erfahrungsgrundlagen allerdings noch weiterer Ausbildung bedürftigen — Dissociationstheorie anscheinend die Möglichkeit sich ergeben, die an der Sonnenoberfläche bisher beobachteten Erscheinungen ohne Annahme von Condensationsprocessen zu erklären, gegen welche letztere Annahme verschiedene Einwände erhoben werden können.

Die Hypothese, nach welcher die Photosphäre als ein von flüssigen oder festen Condensationsproducten erfülltes „wolkenartiges“ Gebilde zu deuten ist[2]), würde nach § 45

1) N. Lockyer, Proc. Roy. Soc. **31.** p. 348. Beibl. **5.** p. 288.
2) Charles S. Hastings, Sillim. Journ. **20.** p. 33. Beibl. **5.** p. 188.

Digitized by Google

die Annahme eines verhältnissmässig kleinen Entropiewerthes der Sonnensubstanz bedingen, und wenngleich die Eigenschaften der letzteren nur ungenügend bekannt sind, so darf doch als wahrscheinlich angenommen werden, dass aus dieser Annahme nach dem adiabatischen Gesetze eine beträchtliche Dichtigkeit der Sonnenmasse schon in geringer Tiefe unter der Gleichgewichtsoberfläche sich ergeben würde, was anscheinend den Beobachtungen widerspricht. Auch scheint die Annahme von Condensationsprocessen im Widerspruche zu stehen mit dem Linienspectrum der „Protuberanzen", insofern es bei der vielfach beobachteten, sehr grossen Geschwindigkeit des Emporsteigens der Protuberanzenmassen schwer zu erklären sein würde, dass keine Condensationsproducte mit emporgerissen werden, in welchem letzteren Falle ein continuirliches Spectrum entstehen müsste.

Wenn man dagegen statt des Condensationsprocesses einen Dissociationsprocess annimmt, so würde (nach Fig. 20) die scharfe Begrenzungslinie der leuchtenden Sonnenscheibe vielleicht eine genügende Erklärung finden in der rapiden Dichtigkeitszunahme, welche mit dem Dissociationsprocesse verbunden ist. Auch würde die Entstehung und das längere Fortbestehen der „Sonnenflecken" auf die am Schlusse des vorigen Paragraphen angegebene Weise anscheinend erklärt werden können durch die Annahme, dass in einer gewissen, nicht sehr grossen Tiefe unter der Photosphäre die Sonnensubstanz bereits eine Dichtigkeit erreicht, welche von dem Maximum derselben nur noch wenig verschieden ist, und dass hierdurch eine Hemmung der sinkenden Bewegung, zugleich auch gelegentlich eine grössere Ansammlung von kälteren, dichteren Massen verursacht wird.

Eine endgültige Beantwortung der hier angeregten, einstweilen noch als eine offene zu behandelnden Frage, ob die an der Sonnenoberfläche beobachteten Erscheinungen als Wirkungen von Condensationsprocessen zu deuten sind oder als Wirkungen von Dissociationsprocessen, darf vielleicht demnächst von der Spectralanalyse erwartet werden.

Digitized by Google

VII. *Beiträge zur Theorie des Electromagnetismus; von W. Siemens.*

(Aus dem Berl. Monatsber. vom 23. Juni 1881; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Veranlassung zu dieser Untersuchung gab mir die Frage, welchen Einfluss auf die Grösse der Magnetisirung der im Eisen eines Electromagnets bereits vorhandene oder gleichzeitig in ihm in einer anderen Richtung durch äussere Kräfte hervorgerufene Magnetismus ausübt.

Die Ampère'sche Theorie verlangt die Annahme eines solchen Einflusses, wenn man mit Wilhelm Weber annimmt, dass der Magnetismus, in Uebereinstimmung mit Müller's Versuchen, in den magnetischen Körpern stets vollständig, aber in einer begrenzten Menge vorhanden ist. Gibt es aber nur eine begrenzte Zahl von Elementarmagneten oder von sie ersetzenden Solenoiden im Eisen, so kann eine magnetisirende oder richtende Kraft nicht dieselbe Wirkung haben, wenn eine auf ihr senkrecht stehende Richtkraft gleichzeitig auf die Elementarmagnete drehend einwirkt. Es ergibt sich dies für das Maximum der Magnetisirung ohne weiteres aus der Betrachtung, dass man zwei gleichzeitig auf eine Eisenmasse wirkende Kräfte, die dieselbe in zwei senkrecht aufeinander stehenden Richtungen zu magnetisiren bestrebt sind, immer durch eine dritte in der Richtung und Stärke der Resultante dieser Kräfte wirkende Kraft ersetzen kann. Die Magnetisirung der Eisenmasse wird daher im Sinne der Resultante der magnetisirenden Kräfte erfolgen und wird in dieser Richtung ihr Maximum erreichen. Das magnetische Moment der in der Richtung dieser Resultante gerichteten Elementarmagnete muss daher in der Richtung der wirksamen, hier als gleich gross angenommenen Kräfte $\sqrt{\frac{1}{2}}$ betragen. Es muss dies wenigstens dann der Fall sein, wenn der magnetisirte Eisenkörper eine Kugel ist und das Maximum der Magnetisirung in der Richtung der Componente der Kräfte wirklich erreicht wird. Für Eisenmassen mit verschiedenen Dimensionen complicirt sich diese Betrachtung durch die Verschiedenheit der gegensei-

Digitized by Google

tigen Verstärkung des Magnetismus, welche die magnetisirten Eisenmolecüle aufeinander ausüben, worauf ich später zurückkommen werde.

Durch Versuche ist diese Folgerung aus der Ampère-Weber'schen Theorie bisher meines Wissens noch nicht bestätigt. Es hat dies zum Theil wohl darin seinen Grund, dass der Vorgang der Magnetisirung der magnetischen Körper überhaupt noch nicht in allen Richtungen aufgeklärt ist, wodurch die experimentelle Entscheidung einer bestimmten Frage sehr erschwert wird, zum Theil bei dieser speciellen Frage aber darin, dass es schwer fiel, den störenden Einfluss der starken magnetisirenden Kräfte selbst auf die Messung eines bestimmten magnetischen Momentes des Eisens zu eliminiren. Um dies zu erzielen, war es nöthig, besonders geformte Electromagnete in Anwendung zu bringen, bei denen sowohl die magnetisirende Kraft wie der von ihr im Eisen erzeugte Magnetismus der einen Richtung ohne Einfluss auf die Angaben des Messapparates blieben, mit dem die Magnetisirung in einer anderen Richtung gemessen wurde.

Diese Bedingung wird erfüllt durch ein gerades Eisenrohr, welches mit der Axe parallel laufenden, isolirten Drähten derart umwunden ist, dass die äussere und die innere Wandfläche des Rohres gleichförmig mit parallelen Drähten bedeckt sind. Eine solche longitudinale Umwindung — wie sie bei dem in der Electrotechnik vielfach benutzten Pacinotti'schen Ringe zur Verwendung kommt — bewirkt, wenn sie von einem electrischen Strome durchlaufen wird, in allen ihren Theilen eine Magnetisirung der Rohrwand im Sinne der Tangenten des Rohres, sodass das Rohr einen in sich selbst geschlossenen Ringmagnet darstellt. Wie Kirchhoff[1]) nachgewiesen hat, übt ein solcher, in sich geschlossener Ringelectromagnet keine Wirkung nach aussen aus. Für die Axe des Eisenrohres ergibt sich dies auch schon aus der Betrachtung, dass alle Theile der Rohrwand, sowie die longitudinalen Windungen symmetrisch zu der Axe liegen und dass die magnetische Fernwirkung entgegengesetzt liegen-

1) G. Kirchhoff, Pogg. Ann. Ergbd. **5.** p. 1. 1871.

Digitized by Google

der Windungen und magnetisirter Eisentheile sich in Bezug auf sie aufhebt. Umgibt man nun das longitudinal umwickelte Eisenrohr mit einer zweiten äusseren, transversal gewickelten Spirale, welche, von einem Strome durchlaufen, das Eisenrohr im Sinne der Axe des Rohres magnetisirt, so ist die Summe der magnetischen Momente der Spirale und des Eisenrohres in dieser Richtung an einem in der Axe des Rohres aufgestellten Spiegelmagnetometer zu messen, während ein Strom durch die longitudinalen Windungen und der durch sie hervorgerufene tangentiale Magnetismus der Rohrwand ohne Einfluss auf das Magnetometer bleiben.

Bei den Versuchen wurde ein Eisenrohr von 15 mm innerem Durchmesser, 150 mm Länge und 3 mm Wandstärke benutzt, welches mit 36 longitudinalen Windungen von 1 mm dickem Kupferdrahte versehen war. Das longitudinal umwundene Rohr wurde in eine Drahtspirale aus 328 Windungen gleichen Drahtes von 100 mm Länge gesteckt. Das Rohr ragte etwa 25 mm auf beiden Seiten aus der Spirale heraus. Die Wirkung der Spirale auf das Galvanometer wurde durch eine zweite, von der ersteren entfernten Spirale compensirt, welche eine Verlängerung des Drahtes der ersteren bildete, sodass beide Spiralen stets von demselben Strome durchlaufen wurden.

Wurde nun das so umwundene Eisenrohr senkrecht zum Meridian in die Richtung nach einem Magnetometer mit aperiodisch schwingendem Glockenmagnet gebracht und ein Strom von etwa 10 Bunsen'schen Elementen durch die äussere Spirale *B* geschickt, so gab das Magnetometer einen Scalenausschlag, der ein Maass des im Sinne der Axe des Rohres erzeugten Magnetismus bildete. Es wurde demnächst nacheinander eine Batterie von ein bis acht Elementen gleichzeitig in die innere (longitudinale) Spirale *A* eingeschaltet. Die Ablenkung des Magnetometers verminderte sich infolge dessen, und zwar nahm diese Verminderung mit der Verstärkung der Batterie in der longitudinalen Spirale zu.

Die Versuche wurden so angestellt, dass erst die Ablenkung des Magnetometers bei Einstellung der Batterie in die äussere (transversale) Spirale ohne Strom in der longi-

Digitized by Google

tudinalen Spirale abgelesen, dann nacheinander stärkere Batterien in die longitudinale Spirale eingeschaltet und die dann erfolgenden Ablenkungen beobachtet wurden.

Tabelle 1.

Elemente in A	Elemente in B	Strom in A	Strom in B	Ablenkung des Magnets
0	10	0	158	372
1	10	67	158	364
2	10	117	156	353
4	10	195	155	336
8	10	340	155	308
0	10	0	154	366
8	10	338	152	306
0	10	0	151	365
0	0	0	0	0

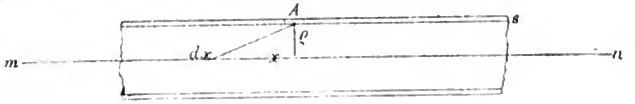
Wie hieraus ersichtlich, nahm der dem Strome in B entsprechende Ausschlag des Magnetometers während der Versuche ab, was offenbar von der gleichzeitigen Abnahme des Stromes in B herrührt. In Curve 1 sind diese Versuche auf gleich starken Strom in B reducirt aufgezeichnet (Abscisse: Stromstärke in A, Ordinate: Ausschlag des Magnetometers).

Es ist hierdurch nachgewiesen, dass der durch eine magnetisirende Kraft in einer Eisenmasse erzeugte Magnetismus kleiner wird, wenn gleichzeitig durch andere Kräfte eine Magnetisirung derselben in einer senkrecht auf ihr stehenden Richtung stattfindet. Die Umkehr der Stromrichtung in der longitudinalen Spirale bleibt dabei ganz ohne Einfluss auf die Grösse der Ablenkung.

Der Ringmagnetismus nähert sich schon bei verhältnissmässig schwachen Strömen seinem Maximum. Es rührt dies einmal davon her, dass die magnetisirende Gesammtwirkung eines von Eisen ganz umgebenen, von einem electrischen Strome durchlaufenen Drahtes eine sehr viel grössere ist, als wenn derselbe Draht um einen Eisenstab gewunden ist, und ferner von der bedeutenden verstärkenden Wirkung, die der Ankerschluss in einem kurzen Magnete auf den Magnetismus ausübt. Die magnetisirende Wirkung eines der Ein-

Digitized by Google

fachheit wegen als unendlich lang angenommenen, mit der Cylinderaxe zusammenfallenden Drahtes lässt sich durch eine einfache Rechnung bestimmen.



Es sei A ein Eisenrohr von der Länge l, dem mittleren Halbmesser ϱ und einer geringen Wandstärke s. Es sei ferner mn die Axe des Rohres, welche mit der eines geraden unbegrenzt langen Leiters mn zusammenfällt. Das Stromelement dx wird dann auf einen in der Röhrenwand liegenden Eisenkörper von den Dimensionen $\varrho . d\alpha$, s und dl eine magnetisirende Kraft im Sinne der Tangente des Rohres ausüben, welche ausgedrückt wird, wenn mit i die Stromstärke und mit α der Peripheriewinkel bezeichnet wird, durch:

$$i . dx \frac{\varrho}{\sqrt{\varrho^2 + x^2}} \cdot \frac{\varrho . d\alpha}{x^2 + \varrho^2} \cdot s . dl,$$

oder für den ganzen Ring durch:

$$2\pi . s . i \frac{\varrho^2}{(x^2+\varrho^2)^{\frac{3}{2}}} \cdot dx . dl.$$

Der Magnetismus des ganzen Ringes im Sinne seiner Peripherie ist dann:

$$2\pi si . dl \int_{-x}^{x} \frac{\varrho^2 . dx}{(x^2+\varrho^2)^{\frac{3}{2}}} = 4\pi si . dl,$$

und da auf alle Ringe der ganzen Rohrlänge dieselbe Wirkung stattfindet, hat der Magnetismus des ganzen Rohres von der Länge l den Werth:

$$M = 4\pi l . s . i.$$

Da der Werth von ϱ in diesem Ausdrucke nicht mehr vorkommt, so ist der Durchmesser des Rohres auf die Grösse des erzeugten Magnetismus ohne Einfluss. Der in der Eisenwand eines Rohres durch einen centralen unbegrenzten Leiter erzeugte Gesammtmagnetismus ist daher unabhängig von

Digitized by Google

dem Durchmesser des Rohres und direct proportional seiner Länge und seiner Wandstärke.

Zur Prüfung der Richtigkeit dieses Rechnungsresultates wurden drei Eisenröhren von gleicher Länge, aber verschiedener Wandstärke und verschiedenem Durchmesser angefertigt, und jedes der Rohre mit zwei longitudinalen Spiralen versehen. Die primäre Spirale bestand bei jedem Rohre aus 90, die secundäre aus 30 Windungen. Durch die primäre Spirale wurden Ströme wechselnder Richtung geschickt, und der in der secundären Spirale durch die Umkehr des Magnetismus erzeugte inducirte Strom durch den Ausschlag des Spiegelgalvanometers gemessen. Die Dimensionen der Eisenrohre *a*, *b* und *c* von 100 mm Länge waren:

	Lichtweite	Wandstärke
a)	10,8 mm	2,3 mm
b)	11,0 „	4,5 „
c)	17,5 „	4,5 „

Die Resultate der Versuche sind in Tab. 2 und den zugehörigen Curven der Tafel enthalten; in den Curven ist die Stromstärke Abscisse, der Magnetismus Ordinate. Wie aus dem Diagramm I ersichtlich, in welchem die horizontalen Abscissen die gemessene Stromstärke, die verticalen die durch die zugehörigen Inductionsspiralen erzeugten Ausschläge bedeuten, ist der durch diese gemessene Magnetismus der Wandstärke ziemlich proportional, während die grössere lichte Weite zwar einen vermindernden Einfluss ausübt, der aber nicht bedeutend ist und durch die Art der Messung seine Erklärung findet. Genaue Uebereinstimmung liess sich bei diesen Versuchen aus dem Grunde nicht erwarten, weil die Beschaffenheit des Eisens bei Electromagneten einen wesentlichen Einfluss ausübt.

Es ist bisher nur die directe magnetisirende Wirkung, welche ein mit der Ringaxe zusammenfallender Strom auf das Eisenrohr ausübt, in Betracht gezogen, nicht die verstärkende Wirkung, welche die durch den Strom aus ihrer Gleichgewichtslage im Sinne der Magnetisirungsrichtung abgelenkten Elementarmagnete oder Solenoide aufeinander ausüben und dadurch den Magnetismus vermehren. Es ist schwer,

Digitized by Google

sich von dieser verstärkenden Molecularwirkung, welche eine so wesentliche Rolle bei den electromagnetischen Erscheinungen bildet, Rechenschaft zu geben, wenn man an der Ampère-Weber'schen Anschauung festhält, dass die Molecularmagnete mit gleichmässigem Abstande ihrer Mittelpunkte in allen möglichen Richtungen gelagert sind. Es ist auch kaum denkbar und meines Wissens auch niemals nachzuweisen versucht, dass bei dieser Annahme die Wirkung der beliebig geformten Grenzschichten des Körpers ganz ohne Einfluss blieben und an keiner Stelle eines nicht magnetisirten Eisenkörpers eine Fernwirkung der Molecularmagnete auftreten könne. Diese Schwierigkeit wird gehoben und gleichzeitig eine leicht übersichtliche Erklärung für viele electromagnetische Erscheinungen gewonnen, wenn man die Ampère-Weber'sche Theorie durch die Annahme modificirt, dass jedes Eisenmolecül aus zwei einander mit entgegengesetzten Polen nahe gegenüberstehenden Elementarmagneten besteht, die zusammen in jeder Richtung frei und ohne Arbeitsaufwand drehbar sind, während jedes Molecularmagnetpaar durch äussere magnetisirende Kräfte in ähnlicher Weise auseinandergedreht wird, wie es mit einem astatischen Nadelpaare der Fall sein würde, wenn die Magnetnadeln sich einzeln in ihren parallelen Schwingungsebenen drehen könnten. Wird der Abstand der Elementarmagnete von einander als klein dem Abstande der gepaarten Molecüle gegenüber angenommen, so kann eine Fernwirkung der nicht durch äussere Kräfte magnetisirten Eisenmasse auch an den Grenzflächen des Körpers nicht eintreten. Tritt dagegen eine richtende äussere Kraft auf, so muss dieselbe die beiden Elementarmagnete der gepaarten Eisenmolecüle in verschiedenem Sinne drehen, sodass alle Nordpole der einen, alle Südpole der entgegengesetzten Richtung zugewendet werden. Wenn keine Wirkung der so magnetisirten Eisenmolecüle aufeinander stattfände, so müsste das Kräftepaar, welches als magnetisirende Kraft die Elementarmagnete eines Molecüls aus einander zu drehen bestrebt ist, gleich der Kraft sein, mit der die aus ihrer Ruhelage getriebenen Elementarmagnetpole der Drehung entgegen aufeinander wirken. Es

Digitized by Google

findet aber ausserdem eine gegenseitige Anziehung zwischen den entgegengesetzten Polen aller so gerichteten Elementarmagnete und eine Abstossung zwischen allen gleichen Polen statt, deren Resultante eine Verstärkung der durch die magnetisirende Kraft direct erzeugten Drehung ergibt. Diese verstärkende Wechselwirkung findet nur in der Richtung der Magnetisirung statt, da die Wechselwirkungen neben einander liegender Molecularmagnetgruppen sich ausgleichen. Die Erscheinung der Remanenz des Magnetismus oder der magnetischen Coërcitivkraft, sowie die Erwärmung der Electromagnete durch häufigen schnellen Polwechsel verlangen ferner die Annahme, dass sich der Drehung der Elementarmagnete gegeneinander ein Reibungswiderstand entgegensetzt, während die gepaarten Molecüle sich, wie angenommen, widerstandslos in jeder Richtung drehen können. Dieser Reibungswiderstand begrenzt die genseitige Verstärkung der Drehung der Elementarmagnete und verhindert andererseits das vollständige Verschwinden des Magnetismus nach dem Aufhören der äusseren magnetisirenden Kraft.

Durch Annahme dieser Modification der Ampère-Weber'schen Theorie finden manche bisher unklare magnetische Erscheinungen ihre einfache Erklärung. Es muss nach ihr der Magnetismus eines Eisenstabes, auf dessen sämmtliche Molecüle eine gleiche magnetisirende Kraft ausgeübt wird, mit der Länge des Stabes so lange zunehmen, bis ein Gleichgewichtszustand zwischen allen Drehungs- und Reibungsmomenten sämmtlicher im Ringe der Magnetisirung vor einander liegenden Molecularmagnete eingetreten ist.

Es muss die Mitte des Stabes daher am stärksten magnetisirt werden, und hier am ehesten eine Annäherung an das Maximum der Magnetisirung eintreten. Es muss ferner ein dünner Stab durch gleiche auf ihn einwirkende Kräfte stärker magnetisirt werden, sich also auch früher dem Maximum der Magnetisirung nähern wie ein dicker, da beim dünnen Stabe alle verstärkend aufeinander wirkenden Molecularmagnete mehr direct hintereinander liegen, die Gesammtwirkung daher grösser sein muss. Da die Molecüle der Endflächen der Electromagnetstäbe nur der den Magnetismus

Digitized by Google

verstärkenden Wirkung der Molecularmagnete von einer Seite ausgesetzt sind, so muss der Magnetismus der Endflächen kurzer Stäbe gleich sein der Hälfte des Magnetismus der Mitte des Stabes + der directen Magnetisirung durch die magnetisirende Kraft. Dass diese letztere directe Drehung klein ist im Vergleich mit der der gegenseitigen Verstärkung, folgt aus der starken Magnetisirung kurzer geschlossener Ring- oder Hufeisenmagnete durch schwache magnetisirende Kräfte. Bei einem solchen in sich geschlossenen Ringmagnete muss die Magnetisirung eines jeden Querschnittes des Ringes sich verhalten wie die des Querschnittes durch die Mitte eines sehr langen Magnetstabes, da im Ringe die verstärkende Wirkung ebenso wie die äussere magnetisirende in jedem Querschnitte dieselbe ist. Die Grösse der Magnetisirung eines geschlossenen Ringmagnetes wird daher einmal durch das Maximum der Magnetisirbarkeit des Eisens und zweitens durch die Summe der Reibungswiderstände der Molecularmagnete des ganzen Kreises bedingt. Bei gleicher magnetisirender Einwirkung auf alle Molecularmagnete durch äussere Kräfte muss daher die verstärkende Wirkung mit der Länge des zum Ringe gebogenen Eisens abnehmen. Es musste daher auch bei den oben beschriebenen Versuchen das weitere Rohr *c* durch gleiche magnetisirende Kräfte einen geringeren Magnetismus annehmen wie das engere Rohr *b* von gleicher Wandstärke. Wie schon aus den oben mitgetheilten Versuchen sich ergibt und durch die späteren sich noch bestimmter herausstellen wird, genügt schon ein verhältnismässig schwacher Strom in der magnetisirenden Spirale, um den Ringmagnetismus der Maximalmagnetisirung zu nähern. Es muss mithin die gegenseitige Verstärkung des Magnetismus der Molecularmagnete die directe Magnetisirung durch die äussere magnetisirende Kraft bedeutend überwiegen. Es wird dies auch durch die Thatsache bestätigt, dass eine dünne Eisenscheibe, die auf die Polfläche eines starken Magnetes gelegt wird, von diesem nicht merklich angezogen wird, wenn die Ränder der Scheibe nicht über die Polflächen hinausragen, dass aber sofort eine starke

Digitized by Google

Anziehung eintritt, wenn ein Theil der Eisenplatte über den Rand der Polfläche hinausragt.

Ein Widerspruch gegen diese Anschauung schien darin zu liegen, dass die Tragkraft von geschlossenen Hufeisenmagneten nach einigen Beobachtern mit dem Quadrat des Magnetismus, nach anderen wenigstens in einem viel höheren Verhältnisse, wie der Magnetismus selbst, zunehmen soll. Wie aus den folgenden Versuchen sich ergibt, ist die Tragkraft eines kurzen Ring- oder Röhrenmagnetes aber nahe direct proportional dem durch Induction gemessenen wirksamen Magnetismus. Dass dies der Fall sein muss, ergibt sich aus der Betrachtung, dass die magnetische Anziehung zweier unendlich naher Querschnitte des Ringes der Summe der gegenseitigen Anziehung aller magnetisirten Molecularmagnete auf beiden Seiten der Schnittfläche gleich sein muss, dass diese Summe aller anziehenden Kräfte aber auch als der im Ringquerschnitte thätige Magnetismus zu betrachten ist. Die abweichenden Beobachtungen werden durch zu grosse Länge des magnetischen Kreises, durch unvollkommene Berührung der Anker- und Magnetflächen und durch zu geringe Grösse der Berührungsflächen zu erklären sein.

Es wurde ein Röhrenmagnet von 10,8 mm lichter Weite, 2,3 mm Wandstärke und 150 mm Länge so hergerichtet, dass er durch einen durch die Rohraxe gehenden Schnitt in zwei Halbcylinder getheilt wurde. Die Röhrenhälften wurden sorgfältig aufeinander geschliffen und jede mit einer Hälfte der beiden Drahtspiralen umwunden. Durch passende Vorrichtungen konnte nun das Gewicht bestimmt werden, welches erforderlich war, um die Röhrenhälften auseinander zu reissen und gleichzeitig der in der Inductionsspirale bei der Trennung entstehende Inductionsstrom gemessen werden. In der folgenden Tabelle 2 enthält die erste Verticalspalte die Stromstärke der Magnetisirungsspirale, die zweite den beim Abreissen entstenden inducirten Strom, die dritte die Abreissgewichte in Kilogrammen, die vierte den Quotienten der Zahlen der beiden letzten Spalten. Diese Quotienten der vierten Spalte sollten alle gleich sein, wenn die Tragkraft dem thätigen Magnetismus direct proportional war. Wie

Digitized by Google

ersichtlich, finden beträchtliche Abweichungen statt und die Quotienten nehmen mit steigender Stromstärke etwas ab. Es kann dies aber auch der grösseren Zusammenpressung der Schnittflächen, der Verbiegung und anderen mechanischen Ursachen zugeschrieben werden.

Tabelle 2.

a) Eisenrohr I.
Wandstärke = 2,3 mm;
Lichtweite = 10,8 mm.

Primärer Strom	Secundärer Strom	Abreissgewicht in kg	Secund. Strom / Gewicht
23,0	30,2	10,3	2,92
32,4	39,4	12,3	3,11
44,4	44,0	14,2	3,10
51,6	49,5	16,5	3,00
69,0	53,7	17,0	3,16
133,8	61,1	20,8	2,94
195,0	63,6	23,5	2,71
248,0	66,3	27,3	2,43
296,0	68,2	28,5	2,39
343,0	69,5	31,5	2,21
297,0	68,7	28,5	2,41
241,0	66,6	26,5	2,51
190,0	65,7	26,2	2,51
131,0	58,5	24,8	2,36
68,2	55,0	17,0	3,24
52,2	51,2	17,2	2,98
41,6	47,0	15,0	3,13
30,8	40,5	12,5	3,24
19,6	27,9	9,7	2,89

b) Eisenrohr II.
Wandstärke = 4,5 mm;
Lichtweite = 11,0 mm.

Primärer Strom	Secundärer Strom	Abreissgewicht in kg	Secund. Strom / Gewicht
17,0	44,7	11,6	3,85
31,0	78,1	20,1	3,89
41,0	86,5	25,0	3,46
68,0	101,1	61,0	1,66
69,0	100,8	59,8	1,68
40,0	87,3	28,3	3,08
22,0	65,0	17,5	3,71

c) Eisenrohr III.
Wandstärke = 4,5 mm;
Lichtweite = 17,5 mm.

24,0	38,9	10,5	3,70
36,6	63,3	24,3	2,60
47,0	75,0	34,2	2,19
68,0	89,1	41,2	2,16
140,0	104,0	53,3	1,95
140,0	103,6	51,5	2,01
71,0	91,2	38,3	2,38
50,4	81,3	32,0	2,54
37,2	69,5	27,3	2,54

Eine zweckmässigere Form ist diesem Röhrenmagneten dadurch zu geben, dass das Eisenrohr zum Kreise gebogen wird. Ist der von Eisen rings umschlossene ringförmige Hohlraum mit einer passend gewickelten Drahtspirale ausgefüllt, nachdem das kreisförmige Rohr durch einen Schnitt durch die grösste Ringebene in zwei gleiche Halbringe getheilt und dadurch das Einlegen der Drahtspirale ermöglicht ist, so wird man ohne grossen Fehler für diesen ringförmigen Rohrmagnet die oben entwickelte Formel für die Magneti-

Digitized by Google

sirung und die Tragkraft anwenden können, wenn der Radius des Ringes nicht zu klein ist.

Die Tabelle 3 gibt die mit einem solchen ringförmigen Röhrenmagneten angestellten Abreissversuche.

Tabelle 3.

Anzahl der Elemente	Primärer Strom	Secundärer Strom	Abreissgewicht in kg	Secundärer Strom / Gewicht
1	20,5	50,4	31,5	1,6
2	46	58,4	42,3	1,4
3	52	63,8	46,8	1,6
4	68	69,6	47,5	1,5
5	82	71,5	49,2	1,5
6	93	72,7	51,4	1,4
8	116	73,9	57,8	1,3
10	139	76,0	58,5	1,3
20	183	77,4	65,2	1,2
4	65	69,0	49,3	1,4
3	51	66,0	45,3	1,5
2	34	61,3	37,8	1,6
1	18	52,6	29,4	1,8
1 geschlossen	12	46,0	24,9	1,7
„	8,3	38,3	18,0	2

Die beiden gleichen ringförmigen Eisenschalen, welche aufeinander gelegt, den Röhrenmagnet bilden, waren gut aufeinander geschliffen. An jeder Schale war ein messingener Bügel befestigt, mittelst deren die Magnetschalen auseinander gerissen werden konnten. Die Spirale bestand aus 360 Windungen übersponnenen Kupferdrahtes von 0,5 mm Dicke und 8,7 Einheiten Widerstand. Der innere Durchmesser derselben betrug 62 mm, der äussere 81 mm, ihr Querschnitt war mithin ein Kreis von 86 mm Durchmesser. Die Wandstärke der Eisenschalen betrug 2 mm. Zur Messung des im Röhrenmagnet entwickelten Magnetismus waren 50 Windungen feinen isolirten Drahtes mit der Drahtspirale zusammen aufgewickelt, sodass diese aus der beschriebenen Hauptspirale und einer Nebenspirale bestand, die von einander isolirt waren. Haupt- und Nebenspirale waren mit der oberen Eisenschale fest verbunden, sodass die untere Eisenschale den abzureissenden Anker bildete. Die Bewegung

Digitized by Google

nach dem Abreissen war durch eine durch den Ring hindurchgehende, am Bügel der unteren Ringschale befestigte Stange mit Anschlag auf einige Millimeter begrenzt.

Es wurde nun ein stark gedämpftes Spiegelgalvanometer durch einen passend eingerichteten Commutator in der Weise mit den beiden Spiralen verbunden, dass man bei der einen Commutatorstellung mit Hülfe einer Nebenschliessung der Hauptspirale die Stromstärke der letzteren, bei der anderen den beim Abreissen in der Inductionsspirale inducirten Strom messen konnte. Das Abreissen geschah in der Weise, dass der untere Theil der an dem Ankerbügel befestigten Stange ebenfalls mit einem Ansatze versehen war, welcher gestattete, scheibenförmige Bleigewichte mit Einschnitten, die bis zur Mitte der Scheiben reichten, auf die Stange zu schieben, die dann durch den Ansatz festgehalten wurden. War durch Aufsetzen der nöthigen Anzahl solcher Gewichte die Tragkraft des Magnetes annähernd äquilibrirt, so wurde eine ebenfalls an der Tragstange des Ankers befestigte Federwage langsam angezogen und das von ihr im Augenblicke des Abreissens angezeigte Gewicht notirt, während ein anderer Beobachter den Ausschlag des Spiegelgavanometers beobachtete, welcher den beim Abreissen in der Inductionsspirale erzeugten Strom angab. Dieser Ausschlag ist ein Maass des beim Abreissen des Ankers im Magnete verschwundenen Magnetismus, also auch ein Maass der Verstärkung des Magnetismus durch den Ankerschluss. Um den ganzen vor dem Abreissen im Magnete vorhandenen wirksamen Magnetismus zu erhalten, muss man den Ausschlag hinzuzählen, der bei Unterbrechung des magnetisirenden Stromes eintritt, nachdem von demselben der durch die Induction der Hauptspirale selbst auf die Inductionsspirale bedingte Ausschlag abgezogen ist. Diesen Zahlen sind die Abreissgewichte annähernd proportional. Die Abweichungen erklären sich genügend dadurch, dass auch bei geöffneter Kette noch Magnetismus im Eisen des Magnetes zurückbleibt, sowie durch die trotz sorgfältiger Aufschleifung doch immer noch unvollkommene Berührung aller Eisenmolecüle beider Seiten der Schnittfläche an einander. Die Berührung

Digitized by Google

muss um so vollständiger werden, je stärker der Druck der Flächen auf einander ist.

Wie sich aus der Tabelle ergibt, ist die beobachtete Maximaltragkraft 65,2 kg. Das aus dem Ansteigen der Tragkraft zu berechnende Maximum der Tragkraft würde etwa 75 kg sein. Das Gewicht der zum Ringe gebogenen Eisenröhre betrug 192,54 g, das Gewicht der Drahtspirale 130 g. Ein Gramm Eisengewicht (Magnet und Anker zusammen gerechnet) trug daher 323 g, und bei obiger Annahme für das Maximum des Magnetismus war die Tragkraft das 390-fache des Gesammtgewichtes des Eisens.

Mit dem beschriebenen Apparate wurde darauf die Veränderung vorgenommen, dass er mit 12 äusseren Drahtrollen versehen wurde, die getheilt auf den in sich geschlossenen Ring aufgesetzt waren und dann mit isolirtem Draht bewickelt wurden. Die innere Weite der Rolle war etwa 5 mm grösser als die Ringdicke, sodass ein Abreissen der Ringhälften von einander ausgeführt werden konnte, ohne durch die Drahtrollen gehindert zu werden. Die Rollen wurden darauf mit einem gleichen isolirten Drahte bewickelt, wie der war, welcher zur inneren Hauptspirale verwendet wurde. Zwei gegenüberstehende dieser Rollen wurden als Inductionsspirale geschaltet, die übrigen bildeten eine Hauptspirale zur Erzeugung einer Magnetisirung des Ringes, deren Richtung überall senkrecht auf der Richtung des durch die innere Hauptspirale erzeugten Rohrmagnetismus stehen musste. Die Grösse des erzeugten Ringmagnetismus konnte durch den Ausschlag gemessen werden, der bei Schliessung der äusseren Hauptspirale durch die Inductionsspirale hervorgebracht wurde. Dieser Ausschlag gibt zwar nur die Grösse desjenigen Magnetismus an, der in dem Theile des Ringes entsteht, welcher von der Inductionsspirale umschlossen ist, also durch Ringtheile, welche keiner oder doch nur einer geringen directen Magnetisirung durch die Hauptspirale unterliegen, er kann aber doch als Maass des gesammten, im Ringe erzeugten Magnetismus ohne beträchtlichen Fehler gelten, weil einmal, wie schon hervorgehoben ist, die directe Drehung der Elementarmagnete durch die

Digitized by Google

magnetisirende äussere Kraft nur klein ist im Vergleich mit der gegenseitigen Verstärkung der Molecularmagnete, und weil die Schwächung der Fortpflanzung der Magnetisirung durch geringe Längen weichen Eisens von hinlänglichem Querschnitt nicht bedeutend ist.

Es wurde nun in die äussere (transversale) Hauptspirale eine Batterie eingeschaltet. Durch geeignete Commutation wurde an demselben Spiegelgalvanometer erst der durch die Inductionsspirale bewirkte Ausschlag und darauf die herrschende Stromstärke in der Hauptspirale gemessen und dies mehrere mal wiederholt, wobei die Stromrichtung der Hauptspirale jedesmal umgekehrt wurde. Der durch die Inductionsspirale bewirkte Ausschlag bildete dann das Maass des durch die Stromstärke I im Ringe erzeugten Magnetismus.

Liess man nun in einem der beiden magnetischen Kreise den Strom der Hauptspirale fortdauern und schloss dann die Hauptspirale des anderen Kreises, so erhielt man in der Inductionsspirale des letzteren einen Ausschlag, der eine Verminderung des in diesem Kreise erzeuten Magnetismus anzeigte. Es wurde dadurch das mit geraden Röhrenmagneten erhaltene Resultat bestätigt, dass die Magnetisirung des Eisens durch eine äussere magnetisirende Kraft kleiner wird, wenn eine gleichzeitige Magnetisirung in einem auf ihr senkrecht stehenden Sinne vorhanden ist oder hervorgerufen wird.

Während der ersten Abtheilung der Versuche betrug die Stärke des äusseren Stromes 800, während der zweiten Abtheilung 200; diejenigen Versuche, in denen diese Stromstärke von den genannten Zahlen abwich, wurden auf die Zahlen 800, bez. 200 reducirt, unter der Annahme, dass die Einwirkung des äusseren Stromes proportional dessen Stärke sei, was bei den geringen Abweichungen zulässig erschien.

(Tab. 4 p. 650).

Es wurde ferner das Ansteigen des von der äusseren primären Spirale allein erzeugten Magnetismus beobachtet, indem die in der äusseren secundären Spirale auftretenden Ausschläge gemessen wurden. Das An- oder Absetzen der

Digitized by Google

Tabelle 4.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Untere Ringhälfte angesetzt	Innerer Strom geschlossen	Stärke des inneren Stromes	Aeusserer Strom geschlossen	Stärke des äusseren Stromes	Aeusserer Strom geöffnet	Innerer Strom geöffnet	Untere Ringhälft. abgenommen	Summe der Inductionsausschläge	Magnetismus bei innerem Strom	Magnetismus b. inn. u. äusser. Strom	Remanenter Magnetismus
+ 7	+ 28	+ 11	− 30	+800	+ 28	− 18	−20	− 5	+ 35	+ 5	+15
+ 9	+ 93	+ 26	− 93	—	+ 87	− 57	−54	−15	+102	+ 9	+39
+11	+149	+ 46	−143	—	+132	− 92	−72	−15	+160	+ 17	+57
+13	+176	+ 63	−158	—	+147	−113	−79	−14	+189	+ 31	+65
+12	+185	+ 71	−160	—	+149	−120	−81	−15	+197	+ 37	+66
+12	+202	+ 92	−163	—	+152	−133	−83	−13	+214	+ 51	+70
+12	+199	+ 92	−145	—	+159	−131	−82	+12	+211	+ 66	+94
+12	+208	+113	−145	—	+157	−148	−78	+ 6	+220	+ 75	+84
+12	+251	+221	−131	—	+140	−181	−86	+ 5	+263	+132	+91
+12	+290	+424	− 92	—	+ 96	−220	− 84	+ 2	+302	+210	+86
+12	+327	+766	− 54	—	+ 57	−256	−83	+ 3	+339	+285	+86
+10	+ 51	+ 10	− 37	+200	+ 37	− 31	−38	− 8	+ 61	+ 24	+30
+10	+115	+ 21	− 76	—	+ 81	− 72	−61	− 3	+125	+ 49	+58
+11	+153	+ 33	− 91	—	+ 95	− 96	−72	0	+164	+ 73	+72
+12	+170	+ 44	− 90	—	+ 94	−110	−74	+ 2	+182	+ 92	+76
+11	+185	+ 58	− 83	—	+ 88	−121	−76	+ 4	+196	+113	+80
+12	+221	+115	− 55	—	+ 57	−156	−77	+ 2	+233	+178	+79
+12	+254	+219	− 31	—	+ 31	−186	−77	+ 3	+266	+235	+80
+11	+287	+395	− 17	—	+ 17	−218	−77	+ 3	+298	+281	+80
+12	+313	+561	− 11	—	+ 11	−242	−71	+12	+325	+314	+83

Digitized by Google

unteren Hälfte des Eisenringes ergab in diesem Falle keine Induction; die Inductionsausschläge sind die nach mehrmaligem Schliessen und Oeffnen des Stromes von Einer Richtung erhaltenen; die beim ersten Schliessen erhaltenen waren, namentlich bei schwachem Strom, etwas grösser, jedoch höchstens um 5 %:

Tabelle 5.

Primärer Strom	Secundärer Strom	Primärer Strom	Secundärer Strom
− 3	+ 3	−221	+124
− 56	+56	−410	+144
−114	+92		

War in der inneren Spirale Strom, und wurde der Strom in der äusseren Spirale gewechselt (+ geschlossen, geöffnet, − geschlossen, geöffnet u. s. w.), und wurde ferner in der inneren secundären Spirale beobachtet, so war der erste Ausschlag um ca. 2 % grösser als die folgenden.

Hiernach scheint die dem äusseren Strom allein entsprechende Remanenz erheblich geringer zu sein, als die dem inneren Strom entsprechende.

In der Tafel bedeuten $a_1 a$ die Curven des dem inneren Strom allein entsprechenden Magnetismus (Tab. 4, Sp. 2), b_1 und b_2 die Curven bei gleichzeitiger Einwirkung des äusseren Stromes, und zwar b_1 für die Stromstärke 200, b_2 für die Stromstärke 800.

Die specielle Anordnung der Versuche war folgende.

Zunächst wurde das Ansteigen des Magnetismus in der zur Mittellinie des Ringes senkrechten Richtung beobachtet, bei Einwirkung sowohl des inneren Stromes (Windungen in der Richtung der Mittellinie), als des äusseren Stromes (Windungen senkrecht zur Mittellinie); als Maass dieses Magnetismus wurde der in einer inneren, secundären Spirale (Windungen in der Richtung der Mittellinie) inducirte Strom angenommen; die in der folgenden Tabelle enthaltenen Ausschläge sind mit Ausnahme der Spalten 3 und 5 sämmtlich in der inneren, secundären Spirale beobachtet. Es wurde gemessen (in dieser Reihenfolge, s. Tab. 4):

Digitized by Google

1. Der Ausschlag beim Ansetzen der unteren Hälfte des Eisenringes an die obere; 2. der Ausschlag bei Schliessung des inneren Stromes; 3. die Stärke des inneren Stromes; 4. der Ausschlag bei Schliessung des äusseren Stromes; 5. die Stärke des äusseren Stromes; 6. der Ausschlag bei Oeffnung des äusseren Stromes; 7. der Ausschlag bei Oeffnung des inneren Stromes; 8. der Ausschlag bei Abnahme der unteren Hälfte des Eisenringes.

Nimmt man an, dass nach Oeffnung der Ströme und Abnahme der unteren Ringhälfte davon kein oder ein ganz constanter remanenter Magnetismus vorhanden sei, so muss die Summe aller Inductionsschläge Null sein; dies ist auch mit genügender Annäherung der Fall, wie Spalte 9 zeigt; Spalte 10 [(1) + (2)] zeigt den durch den inneren Strom, Spalte 11 [(1) + (2) + (4)] den durch den inneren und den äusseren Strom erzeugten Magnetismus: Spalte 12 [(1) + (2) + (7) + (8)] den dem inneren Strom entsprechenden remanenten Magnetismus.

Aus dem nachgewiesenen, schwächenden Einflusse, den zurückgebliebener oder gleichzeitig erzeugter transversal gerichteter Magnetismus auf die Grösse der Magnetisirung ausübt, erklären sich viele störende Erscheinungen bei wissenschaftlichen electromagnetischen Untersuchungen, sowie bei der technischen Anwendung des Magnetismus.

Die zu den beschriebenen Versuchen benutzten geraden oder ringförmigen Röhrenelectromagnete zeichnen sich dadurch vor den bisher benutzten Electromagnetconstructionen aus, dass sie bei gegebenem Eisen- und Kupfergewichte einen weit grösseren magnetischen Effect geben, wie die letzteren. Sie werden daher namentlich in der Electrotechnik häufig eine nützliche Verwendung finden. Die Eigenschaft des ringförmigen Röhrenmagnetes, den Leitungsdraht vollständig mit einem Eisenmantel zu umgeben, macht ihn aber auch zur Beantwortung wissenschaftlicher Fragen, für deren Lösung es bisher an geeigneten Hülfsmitteln fehlte, besonders geeignet. Es ist eine solche z. B. die Frage der Schirmwirkung des Eisens. Es erschien zwar wahrscheinlich und

Digitized by Google

wurde bisher auch wohl ziemlich allgemein angenommen, dass die magnetische Fernwirkung durch einen zwischenliegenden Eisenschirm nicht direct beeinflusst würde, und dass die beobachtete Aenderung der magnetischen Fernwirkung durch die Wirkung des im zwischenliegenden Eisenschirme hervorgerufenen Magnetismus zu erklären sei. Entscheidende Versuche sind darüber aber meines Wissens noch nicht angestellt, und es war dies mit den bisher bekannten Hülfsmitteln auch kaum ausführbar.

Um die Frage mit Hülfe des ringförmigen Röhrenmagnets zu entscheiden, liess ich zwei möglichst gleiche solcher Magnete anfertigen und stellte sie auf beiden Seiten des Glockenmagnets eines aperiodisch schwingenden Spiegelmagnetometers in der Weise auf, dass ich die Drahtspiralen mittelst gespannter Drähte an senkrecht stehenden Rahmen befestigte, welche dem Magnet beliebig zu nähern waren. Es wurde nun derselbe Strom durch die beiden Drahtspiralen hintereinander geleitet und das eine Brett so lange verschoben, bis keine Ablenkung des Magnetometers beim Eintritt und bei der Unterbrechung des Stromes mehr stattfand. Es wurde dann abwechselnd die eine oder die andere Drahtspirale auch mit ihren beiden Rohrhälften bedeckt, sodass dieselbe jetzt einen geschlossenen Röhrenmagnet bildete, und die entstehenden Ablenkungen des Magnetometers bei Stromschluss in Scalentheilen abgelesen. Die Versuche ergaben, dass in der That eine unzweifelhafte, wenn auch nur geringe dauernde Verminderung des magnetischen Momentes einer Drahtspirale eintritt, wenn sie ganz von einem Eisenrohr umschlossen ist. Durch Annäherung der geschwächten Spirale lässt sich die Grösse dieser Schirmwirkung bestimmen. Sie ist scheinbar proportional der Dicke der Rohrwand, doch bedarf dies noch weiterer Bestätigung. Ich will hier nur noch bemerken, dass eine magnetische Fernwirkung des Eisens, wenn eine solche bei einem als Röhrenmagnet magnetisirten röhrenförmigen Ringmagnete als vorhanden angenommen werden könnte, eine Verstärkung und keine Schwächung der Fernwirkung der Spirale hervorbringen müsste. Ich hoffe, zu einer näheren Untersuchung dieser Frage später

Digitized by Google

Gelegenheit zu finden und enthalte mich einstweilen einer Erklärung dieser auffallenden Erscheinung.

Diese thatsächlich stattfindende, wenn auch nur geringe Schirmwirkung des Eisens legte mir die Frage nahe, ob sich mit Hülfe des Röhrenmagnetes nicht entscheiden liesse, ob die magnetische Fernwirkung eine direct und geradlinig wirkende, unmittelbare ist, wie es seit Newton von der Schwerkraft angenommen wird, oder ob sie eine von Molecül zu Molecül der zwischen liegenden Materie oder des hypothetischen Aethers fortschreitende Wirkung ist, wie es für die electrische Vertheilung von Faraday zuerst angenommen und von mir auf experimentellem Wege als zulässig nachgewiesen wurde.[1]) In der That schien eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür vorhanden zu sein, dass die von einer Drahtspirale ausgehende magnetische Kraft nicht gleichzeitig in der geschlossenen Röhrenwand, die sie durchdringen muss, eine beträchtliche Arbeit, die Magnetisirung des geschlossenen Röhrenmagnets, ausführen und während dieser Zeit zugleich eine ungeschwächte Fernwirkung ausüben könne. Es erschien wahrscheinlicher, dass die Fernwirkung hinter der Rohrwand erst beginnen würde, wenn die beim Durchgange durch das Eisen in der Drehung der Elementarmagnete zu leistende Arbeit gethan war. Die Versuche haben diese Vermuthung nicht bestätigt. Es wurde zu denselben mit geringer Abänderung dieselbe Zusammenstellung zweier getheilter ringförmiger Röhrenmagnete mit einem zwischen ihnen aufgestellten Spiegelmagnetometer benutzt, wie sie bei dem oben beschriebenen Versuche benutzt wurden. Zunächst wurden die parallelen und gleich grossen, auf beiden Seiten des Magnetometers aufgestellten Drahtspiralen so eingestellt, dass ein Strom, der sie beide hintereinander durchlief, keine Einwirkung auf das Magnetometer zeigte. Darauf wurde eine der beiden Spiralen, ohne ihre Lage zu verändern, mit den zugehörigen Eisenschalen bedeckt und der Versuch wiederholt. Es zeigte sich auch jetzt keine sichere Ablenkung des Magnetometers, wie es der Fall sein müsste, wenn der Strom der einen Spirale länger oder stärker

1) Siemens, Pogg. Ann. **102.** p. 66. 1857.

Digitized by Google

auf das Magnetometer gewirkt hätte wie der der anderen. Da die Zeitdifferenz möglicherweise sehr kurz war, und dadurch ihre Wirkung unmerklich wurde bei der kräftigen Gesammtwirkung jeder Spirale, so modificirte ich den Versuch auf Vorschlag des Dr. Frölich, dem ich für die Leitung dieser und der früher beschriebenen Versuche zu danken habe, in der Weise, dass anstatt des Magnetometers eine dritte, unbedeckte Spirale aufgestellt und die äusseren, ebenfalls unbedeckten Spiralen wieder so eingestellt wurden, dass kein Strom in der mittleren Spirale durch sie inducirt wurde. Zur Messung desselben wurde die Ladung eines Glimmercondensators benutzt, mit dessen beiden Belegungen die Drahtenden der mittleren Spirale in Verbindung gesetzt waren. Mein mehrfach beschriebener Fallhammer zur Hervorbringung von Strömen sehr kurzer Zeitdauer wurde so eingeschaltet, dass ein kräftiger Strom durch die beiden Spiralen dauernd circulirte. Der eine der beiden verstellbaren Stifte des Fallhammers unterbrach nun diesen Strom, während der zweite nach einer sehr kurzen Zeit den Kreis der mittleren Drahtspirale und des Condensators unterbrach. Da die mittlere Spirale aus einer sehr grossen Anzahl Windungen feinen Drahtes bestand, so musste schon eine sehr geringe Differenz der magnetischen Momente der beiden äusseren Spiralen eine messbare Ladung des Condensators hervorbringen. Da durch die Unterbrechung des einen Verbindungsdrahtes zwischen mittlerer Spule und Condensator dieser isolirt wurde, und derselbe in diesem Zustande eine Ladung mehrere Minuten ohne merkliche Schwächung derselben behielt, wie durch Versuche constatirt wurde, so musste die spätere Entladung des Condensators durch ein empfindliches Spiegelgalvanoter ein Maass der im Augenblicke der Unterbrechung des Condensatordrahtes an den Enden des Umwindungsdrahtes der mittleren Spirale herrschenden Potentialdifferenz bilden. Es wird freilich bei dieser Anordnung des Versuches nicht eigentlich die Verzögerung des Eintrittes der Fernwirkung der im Eisen eingeschlossenen Drahtspirale gemessen, sondern gleichsam das Complement derselben, nämlich die vermuthete Verstärkung der magne-

Digitized by Google

tischen Fernwirkung dieser Spirale beim Aufhören der Magnetisirung des Eisens des Röhrenmagnetes nach Unterbrechung des Stromes. Es ist aber wohl anzunehmen, dass diese Wirkung eintreten müsste, wenn die vermuthete Verzögerung der Fernwirkung durch die Magnetisirung vorhanden wäre, weil anderenfalls Energie verloren ginge. Auch diese Versuche geben ein negatives Resultat. Wenigstens waren die erhaltenen Differenzen so klein und schwankend, dass sie nicht als entscheidend zu betrachten waren.

Die zuletzt beschriebenen Versuche haben gelegentlich auf eine recht schlagende und einfache Weise die Helmholtz'sche Theorie der Entladung des Condensators durch eine Reihe wechselnder Entladungen und erneuten Ladungen bestätigt. Lässt man nur eine unbedeckte Spirale auf die Inductionsspirale einwirken und vergrössert zwischen je zwei Versuchen die Dauer der Verbindung des Condensators mit der inducirten Spirale, so gehen die anfänglich positiven Entladungsausschläge des Condensators bald in negative über. Bei weiterer Verlängerung der Zeit der Verbindung werden sie wieder positiv, und so fort. Dabei nehmen die Ausschläge allmählich ab.

VIII. *Untersuchungen über die Volumenconstitution flüssiger Verbindungen; von H. Schröder.*

(Fortsetzung der in Wied. Ann. **11.** p. 997—1017, 1880 vorgelegten Abhandlung.)

Vorbemerkung.

Noch während die erwähnte Abhandlung sich im Druck befand, und seitdem wiederholt, sind von Ramsay Beobachtungen über die Volumina von Flüssigkeiten bei deren Siedehitze mitgetheilt; ebenso sind die vorzüglichen Beobachtungen über die Refractionsverhältnisse vieler Flüssigkeiten und ihre Dichtigkeit bei 20° von Brühl[1]) vorgelegt worden. Die nothwendige Berücksichtigung und das Studium dieser grossen

1) Brühl, Lieb. Ann. **200** u. **203.**

Digitized by Google

Reihe neuer Thatsachen ist zunächst der Anlass geworden, dass die Fortsetzung meiner oben erwähnten Abhandlung sich bis jetzt verzögert hat.

Ich will hier nur im voraus erwähnen, dass jene neuen Thatsachen nicht Anlass geworden sind, an den allgemeinen Resultaten, wie ich sie in obiger Abhandlung und specieller in einer vorläufigen Mittheilung über die Volumenconstitution flüssiger Verbindungen[1]) gegeben habe, etwas zu ändern. Dieselben haben sich vielmehr noch mehrseitig bestätigt und haben eine Reihe neuer und werthvoller Belege gefunden.

Die Bezeichnungen sind in der folgenden Abhandlung genau den in der oben erwähnten Abhandlung[2]) angewendeten entsprechend. Ich kann nicht alles dort Gesagte nochmals vorbringen und muss daher den Leser bitten, vor dem Studium der nachfolgenden Abhandlung die vorausgegangene nochmals durchzugehen.

III. Die Volumina der Elementaratome einer Verbindung stehen im Verhältniss einfacher ganzer Zahlen.

§ 22. Bereits früher[3]) habe ich seitdem in einer Erwiederung auf eine Bemerkung von Ramsay nachgewiesen, dass HOH der Alkohole und O_2 des Carboxyls der Säuren und Ester die nämliche Raumerfüllung haben, welche dem CH_2 in den nämlichen Verbindungen wirklich entspricht. Ich reproducire hier kurz das dort Gesagte.

In der That hat man bei den respectiven Siedepunkten die Volumina:

			Differenz für CH_2
Ameisensäure	$= CH_2O_2$;	$v = 41{,}8$ K.	21,6.
Essigsäure	$= C_2H_4O_2$;	$v = 63{,}4$ K.	22,5.
Propionsäure	$= C_3H_6O_2$;	$v = 85{,}9$ K.	23,1.
Norm. Buttersäure	$= C_4H_8O_2$;	$v = 108{,}0$ P.	

Es ist hieraus, wie ich[4]) ausführlich begründet habe, sofort ersichtlich, dass das Volumenmaass der Fettsäuren

1) H. Schröder, Chem. Ber. **13.** p. 1560 bis 1570.
2) H. Schröder, Wied. Ann. **11.** p. 997. 1880.
3) H. Schröder, Chem. Ber. **14.** p. 15. 1881.
4) H. Schröder, Wied. Ann. **11.** p. 997. 1880.

Digitized by Google

mit dem Atomgewicht wächst. Es ist daher das wahre Volumen, welches dem CH_2 in der Ameisensäure und Essigsäure zukommt, etwas kleiner als die Differenz beider = 21,6.

Ebenso hat man für die Alkohole:

			Differenz für CH_2
Methylalkohol	$= CH_4O$; $v =$	42,3 K.	19,9.
Aethylalkohol	$= C_2H_6O$; $v =$	62,2 K.	19,3.
Propylalkohol	$= C_3H_8O$; $v =$	81,5 PP.	

Es nimmt hiernach, wie ich [1]) ebenfalls begründet habe, das Volumenmaass der normalen Alkohole der Fettreihe mit steigendem Atomgewicht ab. Es ist daher das wahre Volumen, welches dem CH_2 im Methyl- und Aethylalkohol zukommt, etwas grösser als die Differenz beider = 19,9. Das wirkliche Volumen, welches dem CH_2 zunächst in der Ameisensäure und Essigsäure und dem Methylalkohol und Aethylalkohol entspricht, wird daher zwischen 19,9 und 21,6 liegen und in der Essigsäure etwas grösser sein, als in der Ameisensäure, im Aethylalkohol etwas kleiner, als im Methylalkohol. Das Mittel der Grenzwerthe 19,9 und 21,6 ist 20,7 bis 20,8, und dieses wird dem wahren Volumen von CH_2 sehr nahe liegen. Nun ist aber:

$$\text{Ameisensäure} = CH_2.O_2 = 41{,}8 \text{ K.} = 2 \times 20{,}9.$$
$$\text{Aethylalkohol} = C_2H_4.OH_2 = 62{,}2 \text{ K.} = 3 \times 20{,}7.$$

Die Ameisensäure hat also ein doppelt so grosses, der Aethylalkohol ein dreimal so grosses Volumen, als dem CH_2 in beiden Verbindungen entspricht; d. h. in der Ameisensäure $= CH_2.O_2$ nimmt O_2 den nämlichen Raum ein, wie CH_2; und im Alkohol nimmt $H + OH = OH_2$ ebenfalls den nämlichen Raum ein, wie CH_2.

Es muss nun CH_2 in der Essigsäure und dem Methylalkohol, weil ihr Volumenmaass etwas grösser ist, als das der Ameisensäure und des Aethylalkohols, grösser sein als 20,7 bis 20,9, wie in den letzteren, und kleiner als 21,6, d. i. die Volumendifferenz beider Säuren. Das Mittel dieser Grenzwerthe 20,7 bis 20,9 und 21,6 ist 21,2 bis 21,3, und dieses Mittel wird dem wahren Volumen von CH_2 in der

1) l. c. p. 1006.

Digitized by Google

Essigsäure und dem Methylalkohol sehr nahe liegen. Nun ist aber:

Essigsäure $= C_2H_4O_2$; $v = 63{,}4$ K. $= 3 \times 21{,}1$.
Methylalkohol $= CH_4O$; $v = 42{,}4$ K. $= 2 \times 21{,}2$.

Es hat also in der That wieder die Essigsäure ein Volumen, welches das dreifache von dem wahren Volumen von CH_2 in derselben ist, und es kommt also dem O_2 der Essigsäure die nämliche Raumerfüllung zu, wie dem CH_2. Der Methylalkohol hat ebenso das doppelte Volumen von CH_2, und $H + OH$ oder OH_2 hat also im Methylalkohol die nämliche Raumerfüllung wie CH_2.

Man kann die nämliche Ableitung auch vornehmen für O_2 der Säuren selbst. Volumen CH_2 ist $> 19{,}9 =$ der Differenz des Alkoholpaares, und $< 21{,}6 =$ der Differenz des Säurepaares. Nun ist:

Ameisensäure	$= CH_2O_2$;	$v = 41{,}8 - 41{,}8$
ab:	CH_2	$> 19{,}9 < 21{,}6$
bleibt Volumen:	O_2	$< 21{,}9 > 20{,}2$.

Das Mittel für O_2 ist **21,0**; aber Ameisensäure $= 2 \times \mathbf{20{,}9} = 41{,}8$ K. Es hat also O_2 das nämliche Volumen wie CH_2 in der Ameisensäure. Es ist hiermit der vollgültige Beweis geliefert, dass in den Anfangsgliedern der Säurereihe und Alkoholreihe die Componentenvolumina in einfachen Verhältnissen stehen; dass O_2 des Carboxyls der Säure, und $H.OH = OH_2$ des Alkohols mit CH_2 der nämlichen Verbindung gleiche Raumerfüllung hat.

Eine ähnliche Ableitung dieser Thatsache, wie oben für die Anfangsglieder, lässt sich nicht ebenso glatt auf die höheren Glieder anwenden; denn bei den Säuren wachsen die Differenzen bei den höheren Gliedern viel rascher, weil in der Differenz eines Paares nicht nur der Mehrbetrag des Volumens von CH_2, sondern der Mehrbetrag des Volumens bei vergrössertem Volumenmaasse auch der Summe aller gemeinsamen Componenten je eines benachbarten Paares erscheint. Ueberdies werfen sich alle Fehler der Beobachtung, welche ebenfalls mit dem Atomgewicht nothwendig

Digitized by Google

grösser werden, auf diese Differenzen hin. Aber gerade dieses rasche Wachsen der Differenz bei den höheren Gliedern liefert den Beweis, dass das Volumenmaass der ganzen Verbindung und aller ihrer Theile mit dem Atomgewicht zunimmt.

Dessenungeachtet zeigt die Anwendung des gewonnenen schönen und folgenreichen Resultates auch auf die höheren Glieder in ihrem Erfolge sofort, dass damit das Richtige getroffen ist.

§ 23. Stellt man hiernach die Volumina der bis jetzt auf ihr Volumen beim Siedepunkt untersuchten Alkohole und Säuren der Fettreihe zusammen, so hat man zunächst für die Alkohole[1]):

1. Methylalkohol	$= CH_4O$;	$v =$	42,3 K.	$= 2 \times 21{,}2$.
		$v =$	42,4 P.	$= 2 \times 21{,}2$.
2. Aethylalkohol	$= C_2H_6O$;	$v =$	61,7 P.	$= 3 \times 20{,}6$.
		$v =$	62,2 K.	$= 3 \times 20{,}7$.
		$v =$	62,7 Ramsay[2])	$= 3 \times 20{,}9$.
3. Propylalkohol	$= C_3H_8O$;	$v =$	81,5 PP.	$= 4 \times 20{,}4$.
4. Isobutylalkohol	$= C_4H_{10}O$;	$v =$	102,3 PP.	$= 5 \times 20{,}5$.
5. Isoamylalkohol	$= C_5H_{12}O$;	$v =$	122,8 P.	$= 6 \times 20{,}5$.
		$v =$	123,5 K.	$= 6 \times 20{,}6$.
6. Methylhexylcarbinol	$= C_8H_{16}O$;	$v =$	197,3 R.	$= 9 \times 20{,}8$.

Diese Uebersicht zeigt die thatsächliche Abnahme des Volumenmaasses in der Normalreihe und legt die stattfindenden überraschend einfachen Verhältnisse der Volumina der Componenten klar vor Augen.

§ 24. Ebenso ergibt sich hiernach für die untersuchten Säuren:

1. Ameisensäure	$= CH_2O_2$;	$v =$	41,8 K.	$= 2 \times 20{,}9$.
2. Essigsäure	$= C_2H_4O_2$;	$v =$	63,4 K.	$= 3 \times 21{,}1$.
		$v =$	64,3 R.	$= 3 \times 21{,}4$.
3. Propionsäure	$= C_3H_6O_2$;	$v =$	85,9 K.	$= 4 \times 21{,}5$.
		$v =$	86,0 PP.	$= 4 \times 21{,}5$.
4. Norm. Buttersäure	$= C_4H_8O_2$;	$v =$	108,0 P.	$= 5 \times 21{,}6$.

1) Mit v schlechtweg bezeichne ich stets das Volumen beim Siedepunkt. Das Volumen bei einer anderen Temperatur, z. B. bei 20°, wird bezeichnet als v_{20}.

2) Ich werde die Beobachtungen von Ramsay in Zukunft einfach durch Beifügung des Buchstaben R. als solche bezeichnen.

Digitized by Google

5. Isobuttersäure	$= C_4H_8O_2$;	$v = 106{,}5$ PP. $= 5 \times 21{,}3$	Differenz 23,9.
		$v = 106{,}7$ K. $= 5 \times 21{,}3$	
6. Isovaleriansäure	$= C_5H_{10}O_2$;	$v = 130{,}4$ K. $= 6 \times 21{,}7$	
		$v = 130{,}6$ PP. $= 6 \times 21{,}8$	

Auch hier tritt thatsächlich die Zunahme des Volumenmaasses in jeder homologen Reihe klar hervor, ebenso die Thatsache, dass das Volumenmaass der Normalverbindung etwas grösser ist, als das der entsprechenden Isoverbindung. Die der Zusammensetzungsdifferenz um CH_2 entsprechende grosse Differenz der Volumina 5 und 6, sie ist $\Delta v = 23{,}9$, lässt sich voraussehen, weil sie nicht nur dem wahren Volumen 21,7 des CH_2 in 6 entspricht, sondern ausserdem noch den Unterschied des Volumens von CH_2 in 5 und 6, welcher 0,4 bis 0,5 ist, nothwendig fünffach enthalten muss.

Einen constanten Werth für das Volumen von CH_2 in diesen Verbindungen anzunehmen, geht nicht an, weil die Differenzen, deren Mittel man wählt, nicht zufällig, sondern regelmässig sich ändern. Thut man es, so führt eine solche Annahme nothwendig zu unbegründeten Folgerungen und zu irrigen Werthen der Volumina der Elementaratome.

Keine andere, als die von mir gegebene Auffassung entspricht den wirklichen Thatsachen.

§ 25. Da die Volumina der Säuren mit den Volumen der ihnen isomeren Ester bei Siedehitze sehr nahe gleich sind, und nur ein unbedeutend grösseres Volumenmaass haben, wie ich[1]) nachgewiesen, so lässt sich die obige Thatsache, wonach das Volumen von O_2 gleich dem Volumen von CH_2 ist, unmittelbar auch bei den Estern der Fettreihe constatiren. Ich ordne sie nach ihren Säurebestandtheilen. Man hat:

I. Formiate:

1. Ameisensaures	Methyl	$= C_2H_4O_2$;	$v = 63{,}1$ K.	$= 3 \times 21{,}0$.
			$v = 63{,}2$ R.	$= 3 \times 21{,}1$.
2. „	Aethyl	$= C_3H_6O_2$;	$v = 84{,}7$ K.	$= 4 \times 21{,}2$.
			$v = 85{,}4$ P.	$= 4 \times 21{,}3$.
3. „	Propyl	$= C_4H_8O_2$;	$v = 106{,}9$ PP.	$= 5 \times 21{,}4$.
4. „	Isobutyl	$= C_5H_{10}O_2$;	$v = 130{,}9$ PP.	$= 6 \times 21{,}8$.

1) l. c. p. 998.

Digitized by Google

II. Acetate:

5.	Essigsaures Methyl	$= C_3H_6O_2$	; $v =$ 83,9 K.	$= 4 \times 21{,}0$.
6.	„ Aethyl	$= C_4H_8O_2$	; $v = 107{,}4$ K.	$= 5 \times 21{,}5$.
			$v = 107{,}7$ P.	$= 5 \times 21{,}5$.
7.	„ Propyl	$= C_5H_{10}O_2$	; $v = 129{,}5$ PP.	$= 6 \times 21{,}6$.
8.	„ Isobutyl	$= C_6H_{12}O_2$	; $v = 149{,}1$ PP.	$= 7 \times 21{,}3$.
9.	„ Isoamyl	$= C_7H_{14}O_2$	; $v = 175{,}4$ K.	$= 8 \times 21{,}9$.

III. Propionate.

10.	Propionsaures Aethyl	$= C_5H_{10}O_2$	; $v = 126{,}7$ K.	$= 6 \times 21{,}1$.
			$v = 128{,}6$ PP.	$= 6 \times 21{,}4$.
11.	„ Propyl	$= C_6H_{12}O_2$	; $v = 152{,}0$ PP.	$= 7 \times 21{,}7$.
12.	„ Isobutyl	$= C_7H_{14}O_2$	; $v = 175{,}0$ PP.	$= 8 \times 21{,}9$.

IV. Isobutyrate:

13.	Isobuttersaures Methyl	$= C_5H_{10}O_2$	; $v = 127{,}1$ K.	$= 6 \times 21{,}2$.
			$v = 128{,}3$ PP.	$= 6 \times 21{,}4$.
14.	„ Aethyl	$= C_6H_{12}O_2$	; $v = 149{,}7$ K.	$= 7 \times 21{,}4$.
			$v = 151{,}9$ PP.	$= 7 \times 21{,}7$.
15.	„ Propyl	$= C_7H_{14}O_2$	; $v = 174{,}4$ PP.	$= 8 \times 21{,}8$.
16.	„ Isobutyl	$= C_8H_{16}O_2$	; $v = 199{,}9$ PP.	$= 9 \times 22{,}2$.
17.	„ Isoamyl	$= C_9H_{18}O_2$	; $v = 221{,}7$ PP.	$= 10 \times 22{,}2$.

V. Isovalerianate:

18.	Isovaleriansaur. Methyl	$= C_6H_{12}O_2$	; $v = 149{,}6$ K.	$= 7 \times 21{,}4$.
			$= 149{,}8$ PP.	$= 7 \times 21{,}4$.
19.	„ Aethyl	$= C_7H_{14}O_2$	; $v = 174{,}7$ PP.	$= 8 \times 21{,}8$.
20.	„ Propyl	$= C_8H_{16}O_2$	; $v = 198{,}6$ PP.	$= 9 \times 22{,}1$.
21.	„ Isobutyl	$= C_9H_{18}O_2$	; $v = 217{,}8$ PP.	$= 10 \times 21{,}8$.
22.	„ Isoamyl	$= C_{10}H_{20}O_2$	; $v = 244{,}6$ K.	$= 11 \times 22{,}2$.
			$v = 245{,}7$ PP.	$= 11 \times 22{,}3$.

Diese 22 Ester der Fettreihe sind alle meines Wissens auf ihre Ausdehnung durch die Wärme untersuchten. Es ist überraschend, welche grosse Regelmässigkeit sich in ihrer Volumenconstitution ausspricht.

Ausnahmslos wächst, wie man sieht, obwohl die Ester nur schwierig völlig rein zu erhalten sind, doch sowohl in der Normalreihe, als in der Isoreihe das Volumenmaass mit dem Atomgewicht; dennoch schwankt der Werth des Volumens von O_2 = Volumen CH_2 nur zwischen den engen Grenzen 21,0 bis 22,2.

Es ist hiernach ausser Zweifel, dass auch in jedem Ester O_2 mit CH_2 genau die nämliche Raumerfüllung hat.

Digitized by Google

§ 26. Vergleicht man bei der Siedehitze die Volumina der Alkohole mit den Volumen ihrer entsprechenden Säuren, so ergibt sich:

1.	Methylalkohol;	$v = 42{,}3$ K.	$\Delta v = -0{,}5$.
		$v = 42{,}4$ P.	
	Ameisensäure;	$v = 41{,}8$ K.	
2.	Aethylalkohol;	$v = 61{,}7$ P.	$\Delta v = +1{,}6$ im Mittel.
		$v = 62{,}2$ K.	
		$v = 62{,}7$ R.	
	Essigsäure;	$v = 63{,}4$ K.	
		$v = 64{,}3$ R.	
3.	Propylalkohol;	$v = 81{,}5$ PP.	$\Delta v = +4{,}5$.
	Propionsäure;	$v = 85{,}9$ K.	
		$v = 86{,}0$ PP.	
4.	Isobutylalkohol;	$v = 102{,}3$ PP.	$\Delta v = +4{,}2$ bis $4{,}4$.
	Isobuttersäure;	$v = 106{,}5$ PP.	
		$v = 106{,}7$ K.	
5.	Isoamylalkohol;	$v = 122{,}8$ P.	$\Delta v = +6{,}9$ bis $7{,}8$.
		$v = 123{,}5$ K.	
	Isovaleriansäure;	$v = 130{,}4$ K.	
		$v = 130{,}6$ PP.	

Weil das Volumenmaass der normalen Alkohole abnimmt, das der Säuren zunimmt, so wachsen die Differenzen der Paare von Nr. 1 bis 3 und von Nr. 4 und 5. Die Volumina von Methylalkohol und Ameisensäure, von Aethylalkohol und Essigsäure können bei Siedehitze angenähert für gleich erachtet werden; das Volumen ändert sich nur wenig, indem in der Säure O an die Stelle von H_2 des Alkohols tritt. Bei den höheren Paaren jeder homologen Reihe nimmt dagegen die Volumendifferenz beim Siedepunkt rasch zu.

Die Volumina der Alkohole und ihrer respectiven Säuren stehen beim Siedepunkt zwar in sehr gesetzmässigen, aber, mit Ausnahme des ersten Paares, nicht in einfachen Beziehungen.

§ 27. Viel einfachere Verhältnisse der Volumina der Alkohole und ihrer respectiven Säuren stellen sich heraus, wenn man sie bei gleicher Temperatur vergleicht. Es hat Brühl[1]) eine Reihe sehr sorgfältiger Dichtigkeitsbestim-

1) Brühl, Lieb. Ann. **203.**

Digitized by Google

mungen von Alkoholen und Säuren der Fettreihe bei 20°, bezogen auf Wasser von 4°, gegeben, und es reihen sich denselben die von Brühl aus den Landolt'schen Beobachtungen für die nämliche Temperatur berechneten Werthe an. Aus diesen Beobachtungen ergeben sich die Molecularvolumina bei 20° wie folgt:

1.	Methylalkohol	$= CH_4O$; $v_{20} =$	40,24 L.	$\Delta v = -2{,}50.$
	Ameisensäure	$= CH_2O_2$: $v_{20} =$	37,74 L.	
2.	Aethylalkohol	$= C_2H_6O$; $v_{20} =$	57,50 L.	$\Delta v = -0{,}03$
	Essigsäure	$= C_2H_4O_2$; $v_{20} =$	57,47 L.	
3.	Norm. Propylalkohol	$= C_3H_8O$; $v_{20} =$	74,59 Br.	$\Delta v = -0{,}14.$
	Propionsäure	$= C_3H_6O_2$; $v_{20} =$	74,45 L.	
4.	Norm. Butylalkohol	$= C_4H_{10}O$: $v_{20} =$	91,37 Br.	$\Delta v = +0{,}38$ bis 0,42.
	Norm. Buttersäure	$= C_4H_8O_2$; $v_{20} =$	91,75 L.	
		$v_{20} =$	91,79 Br.	
5.	Isobutylalkohol	$= C_4H_{10}O$; $v_{20} =$	91,79 L.	$\Delta v = +0{,}94.$
	Isobuttersäure	$= C_4H_8O_2$; $v_{20} =$	92,73 Br.	
6.	Isoamylalkohol	$= C_5H_{12}O$; $v_{20} =$	108,3 L.	$\Delta v = 1{,}1$ bis 1,4.
		$v_{20} =$	108,6 Br.	
	Isovaleriansäure	$= C_5H_{10}O_2$; $v_{20} =$	109,72 L.	
		$v_{20} =$	109,00 K.	

Nimmt man das erste Paar aus, so gilt thatsächlich, wenn auch nicht in aller Strenge der Satz: bei gleicher Temperatur ist das Alkoholvolumen sehr nahe gleich dem Säurevolumen; O in der Säure tritt sehr nahe ohne Volumenänderung an die Stelle von H_2 des Alkohols. Am nächsten liegen sich die Volumina von Propylalkohol und Propionsäure, Butylalkohol und Buttersäure; von da ab wird die Differenz bei den niederen Paaren zunehmend negativ, d. h. das Alkoholvolumen wird zunehmend grösser als das Säurevolumen. Bei den Paaren von höherem Atomgewicht scheint die Differenz positiv zu werden, d. h. das Säurevolumen ergibt sich sehr wenig grösser als das Alkoholvolumen. Doch überschreiten die letzteren Differenzen kaum die Fehlergrenzen der Beobachtung, und aus anderen Beobachtungen würde sogar die Gleichheit der Volumina der höheren Säuren und Alkohole bei gleicher Temperatur hervorgehen. Es muss dies künftiger Aufklärung vorbehalten bleiben. Ich führe noch eine Reihe dahingehöriger Thatsachen an.

Digitized by Google

a. Für Alkohol und Essigsäure ergibt sich aus den Beobachtungen Kopp's[1]):

Aethylalkohol:	$v_0 = 56{,}83$;	$v_{50} = 60{,}02$;	$v_{79{,}4} = 62{,}22$
Essigsäure:	$v_0 = 55{,}55$;	$v_{50} = 58{,}58$;	$v_{79{,}4} = 60{,}48$
	$\Delta = 1{,}28$;	$\Delta = 1{,}44$;	$\Delta = 1{,}74$.

Das Alkoholvolumen ist wie in 2 oben stets etwas grösser als das Säurevolumen bei gleicher Temperatur und scheint sich mit abnehmender Temperatur dem letzteren langsam zu nähern.

b. Dass für die höheren Paare das Säurevolumen etwas grösser wird, als das Alkoholvolumen, wie oben in 6, dafür scheint auch die Beobachtung der Dichtigkeit von norm. Amylalkohol und norm. Valeriansäure bei verschiedenen Temperaturen von Lieben und Rossi (1870 und 1871) zu sprechen. Nach diesen Beobachtungen ergibt sich:

Norm. Amylalkohol:	$v_0 = 106{,}1$;	$v_{20} = 107{,}9$;	$v_{40} = 110{,}0$;	$v_{99{,}2} = 117{,}5$
Norm. Valeriansäure:	$v_0 = 106{,}5$;	$v_{20} = 108{,}5$;	$v_{40} = 110{,}7$;	$v_{99{,}3} = 118{,}2$
	$\Delta v = 0{,}4$;	$\Delta v = 0{,}6$;	$\Delta v = 0{,}7$;	$\Delta v = 0{,}7$.

Die sich stets sehr nahe liegenden Volumina nähern sich mit abnehmender Temperatur sehr langsam der völligen Gleichheit. Die Unterschiede überschreiten jedoch nicht die Fehlergrenzen der Beobachtung.

Andererseits spricht eine Reihe von Beobachtungen für wirkliche Gleichheit der Volumina von Säure und Alkohol bei gleicher Temperatur auch bei den höheren Gliedern.

a'. Nahe völlig gleich erscheinen die Volumina von normalem Propylalkohol und Propionsäure nach den Beobachtungen von Saytzeff, von Linnemann und von Kopp:

	1870	1872
Norm. Propylalkohol:	$v_0 = 72{,}91$ Saytzeff;	$v_{15} = 74{,}39$ Linnemann
Propionsäure:	$v_0 = 72{,}83$ Kopp ;	$v_{15} = 74{,}03$ Kopp.

b'. Völlig gleich erscheinen die Volumina von normalem Butylalkohol und normaler Buttersäure nach den Beobachtungen von Saytzeff, von Linnemann und von Pierre:

	1870	1872
Norm. Butylalkohol:	$v_0 = 89{,}60$ Saytzeff;	$v_{22} = 90{,}97$ Linnemann
Norm. Buttersäure:	$v_0 = 89{,}64$ Pierre ;	$v_{22} = 90{,}96$ Pierre l. c.

1) Kopp, Pogg. Ann. **72.** 1847.

Digitized by Google

c'. Vergleicht man die von sehr verschiedenen Beobachtern für Isoamylalkohol und Isovaleriansäure bei 0° beobachteten Volumina, so kann man sie wohl nur für gleich erachten. Man hat:

Isoamylalkohol	$v_0 = 107{,}1$	Kopp;	Isovaleriansäure	$v_0 = 107{,}1$	Dumas u. Stass.
inactiver	$v_0 = 106{,}8$	Balbiano;	„	$v_0 = 107{,}0$	Delffs.
activer	$v_0 = 106{,}5$	Erlenmeyer u. Hell;	„	$v_0 = 106{,}9$	Personne.
„	$v_0 = 106{,}4$	Pierre;	„	$v_0 = 106{,}8$	Chevreul.
„	$v_0 = 106{,}1$	Cahours;	„	$v_0 = 106{,}7$	Kopp.

Nach Kopp's Beobachtungen, wenn dabei auch ein wenig Zufall mitgewirkt haben mag, stimmen die Volumina beider auch bei 50 und 100° vollkommen überein:

Isoamylalkohol; $v_{50} = 112{,}3$ K.; $v_{100} = 118{,}7$ K.
Isovaleriansäure; $v_{50} = 112{,}3$ K.; $v_{100} = 118{,}7$ K.

d'. Auch für normalen Heptylalkohol und normale Heptylsäure sind bei 0° gleiche Volumina beobachtet:

Norm. Heptylalk. $S = 175{,}5°$; $v_0 = 138{,}6$ Cross (1877).
Norm. Heptyls. $S = 222{,}4°$; $v_0 = 139{,}0$ Lieben u. Janecceck (1877).

Alle diese Thatsachen sprechen dafür, dass die Alkohole und ihre zugehörigen Säuren der Fettreihe vom dritten Glied ab bei gleicher Temperatur sehr nahe gleiche oder völlig gleiche Volumina haben.

§ 28. Ich habe dem Nachweis der erwähnten Thatsachen eine besondere Sorgfalt gewidmet aus dem Grunde, weil man bisher von der Ansicht ausging, dass sich Regelmässigkeiten der flüssigen Volumina dann am sichersten herausstellen, wenn man die Volumina bei gleicher Spannkraft der Dämpfe, also z. B. bei den respectiven Siedepunkten vergleicht. Aus verschiedenen Thatsachen geht hervor, dass dies zwar die Regel, aber nicht allgemein gültig ist.

Die Alkohole der Fettreihe und ihre Säuren, obgleich ihre Siedepunkte um einige 40° differiren, zeigen, das erste Paar ausgenommen, die einfachsten Verhältnisse, wenn man sie bei gleicher Temperatur vergleicht. Die Mittelglieder der homologen Reihe, die Alkohole und Säuren des Propyls und Butyls haben völlig identische Volumina; es

Digitized by Google

tritt O ohne Volumenänderung an die Stelle von H_2 des Alkohols. Bei den niederen Gliedern, so bei dem Aethylalkohol und der Essigsäure, ist das Alkoholvolumen sehr wenig grösser als das Säurevolumen; bei den höheren Gliedern scheint nach einigen Beobachtungen das Säurevolumen sehr wenig grösser, als das Alkoholvolumen; nach anderen Beobachtungen erscheinen auch die Volumina der höheren Paare völlig gleich.

Im Mittel haben also die Alkohole und ihre respectiven Säuren gleiche Volumina bei gleicher Temperatur.

Diese Thatsache steht nicht allein. Analoges kommt mehrfach vor. Ich werde weiter unten z. B. nachweisen, dass die Alkohole und Ester des Propargyls und Aethyls nahe gleiche Volumina bei gleicher Temperatur haben; ebenso die Jodalkyle und die Ester von gleicher Sterenzahl u. s. f.

§ 29. Die Säuren und ihre isomeren Ester haben bei Siedehitze sehr nahe gleiches Volumen (§ 2); bei gleicher Temperatur, z. B. bei 20°, sind die Molecularvolumina der Ester jedoch beträchtlich grösser, weil der Abstand der Ester vom Siedepunkt ein viel kleinerer ist. Ihre Volumenunterschiede werden allmählich etwas kleiner mit abnehmender Temperatur, weil die einer bestimmten Abkühlung entsprechende Contraction der Ester etwa sieben Sechstheile mal so gross ist als die Contraction der isomeren Säuren.

§ 30. Durch die Paragraphen 26 bis 28 ist nun festgestellt, dass auch CO der Säuren mit CH_2 derselben gleiche Raumerfüllung hat, weil H_2 des Alkohols durch das zweiwerthig an C gebundene O in CO der Säure im Mittel ohne Volumenänderung ersetzt wird. In der nämlichen Verbindung hat daher CO unbedingt die nämliche Raumerfüllung wie CH_2; d. h., das zweiwerthig an ein Kohlenstoffatom gebundene Sauerstoffatom hat die nämliche Raumerfüllung wie zwei Wasserstoffatome.

Ich will dies für Buttersäure und Butylalkohol bei 0°

Digitized by Google

an einem Beispiele erläutern. Nach § 22 und 23 und § 27 b hat man:

Norm. Butylalkohol $= C_4H_{10}O_2$; $v_0 = 89{,}62 = 5 \times 17{,}92$.
Norm. Buttersäure $= C_4H_8O_2$; $v_0 = 89{,}62 = 5 \times 17{,}92$.

Im Aethylalkohol und der Essigsäure bei 0° (nach Kopp) haben zwar CO und CH_2 wie oben die nämliche Sterenzahl, aber wegen des ungleichen Volumenmaasses sind die messenden Zahlen nicht mehr völlig gleich. Man hat.

Aethylalkohol $= C_2H_6O$; $v_0 = 56{,}83 = 3 \times 18{,}94$.
Essigsäure $= C_2H_4O_2$; $v_0 = 55{,}55 = 3 \times 18{,}52$.

§ 31. Nach den Mittelwerthen der beim Siedepunkt beobachteten Volumina haben Essigsäure und Aethylaldehyd gleiches Volumenmaass, denn sie sind Multipla der nämlichen Stere. Beide unterscheiden sich ihrer Zusammensetzung nach um O in OH. Man hat:

Essigsäure $= CH_3.CO.OH$; $v = 63{,}9$ i. M. $= 9 \times 7{,}1$. K. u. R. (§ 26)
Aldehyd $= CH_3.CO.H$; $v = 56{,}8$ $= 8 \times 7{,}1$. K. u. P.

Δv für O in OH $= 7{,}1$.

Nun ist aber Vol. CH_2 = Vol. O_2 in der Essigsäure nach Paragraph 22 = 21,3:

Essigsäure $= C_2H_4O_2$; $v = 63{,}9 = 3 \times 21{,}3$.

Aber 21,3 ist $= 3 \times 7{,}1$.

Es hat also O in OH den dritten Theil des Volumens, welches dem CH_2 und dem O_2 in der Essigsäure zukommt.

Da das Volumenmaass der Aldehyde der Normalreihe mit dem Atomgewicht abnimmt, das der Säuren aber wächst, so wird natürlich die Differenz der Säuren und Aldehyde in den höheren Paaren sofort grösser, als der dem O in OH wirklich zukommende Werth, = 7 etwa. So ist z. B.:

Propionsäure $= C_2H_5.CO.OH$; $v = 85{,}9$ K.
Propylaldehyd $= C_2H_5.CO.H$; $v = 75{,}0$ PP.

$\Delta v = 10{,}9$.

Aber diese Differenz 10,9 entspricht keineswegs dem wahren Volumen von O in OH der Säure, weil in dieser Differenz auch der gesammte Mehrbetrag des Volumens der in der Säure und dem Aldehyd gemeinsamen Com-

Digitized by Google

ponenten enthalten ist, welcher denselben wegen des grösseren Volumenmaasses in der Säure zukommt.

Auch Phenol und Benzol haben sehr nahe gleiches Volumenmaass und bestätigen, dass dem O in OH eine Stere Raumerfüllung eigen ist. Man hat, wie sich später unzweifelhaft ergeben wird:

Phenol $= C_6H_5.OH$; $v = 103{,}0$ K. $= 15 \times 6{,}87$.
Benzol $= C_6H_5.H$; $v = 96{,}0$ K. $= 14 \times 6{,}86$.

$\Delta v = 7{,}0$.

Beide unterscheiden sich also um eine Stere.

§ 32. Die bis dahin gewonnenen Thatsachen reichen nun schon hin, um die Volumenconstitution der Säuren und Ester, der Alkohole und Aldehyde, und ebenso um die Atomvolumina der Elemente in diesen Verbindungen festzustellen.

Nehmen wir, um dies klar darzulegen, das Volumenmaass so an, wie es oben für die Essigsäure und das Aldehyd sich ergeben hat, so ist festgestellt bei Siedehitze:

a. Weil Vol. CH_2 = Vol. O_2 = Vol. $OH_2 = 21{,}3 = 3 \times 7{,}1$ (§ 22 bis 25)
und Vol. O in OH $= 1 \times 7{,}1$ (§ 31)

so ist Vol. H_2 in $OH_2 = 2 \times 7{,}1$
und Vol. H $= 1 \times 7{,}1$.

Es haben daher O in OH und H die gleiche Raumerfüllung einer Stere:

b. Weil Vol. $CH_2 = 21{,}3 = 3 \times 7{,}1$
und Vol. $H_2 = 2 \times 7{,}1$

so ist Vol. $C = 1 \times 7{,}1$.

Es hat also auch C mit H und O in OH die gleiche Raumerfüllung einer Stere:

c. Weil Vol. CH_2 = Vol. $CO = 3 \times 7{,}1$ (§ 26 u. 27).
u. Vol. O in CO = Vol. $H_2 = 2 \times 7{,}1$

so ist also Vol. O in $CO = 2 \times 7{,}1$.

Es hat also O in CO zwei Steren Raumerfüllung.

Die Stere ist hier $= 7{,}1$. Sie ist mit dem Atomgewicht und der Zusammensetzung in engen Grenzen veränderlich, aber sie schwankt, wie sich zeigen wird, für alle genannten

Digitized by Google

Gruppen nur innerhalb der Grenzen 6,7 und 7,4 und ist im Durchschnitt etwa 7.

Das überaus einfache, schöne und merkwürdige Resultat dieser Untersuchungen ist daher:

Die Atomvolumina der Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff und des einwerthig verketteten Sauerstoffes sind in jeder Verbindung gleich und werden durch eine Stere gemessen.

Dem Atomvolumen des zweiwerthig an ein Kohlenstoffatom gebundenen Sauerstoffes in CO entsprechen zwei Steren.

Dem O_2 des Carboxyls = CO.OH der Säuren entsprechen drei Steren, weil es O in CO mit zwei Steren und O in OH mit einer Stere enthält.

IV. Volumenconstitution der gesättigten Verbindungen.

§ 33. Nach Ermittelung der erwähnten einfachen Naturgesetze ist nun die Volumenconstitution der Säuren und Ester, der Alkohole und Aldehyde der Fettreihe nach dem Vorausgehenden unmittelbar gegeben.

Ich bezeichne mit einer ganzen Zahl rechts unten neben dem Zeichen eines Elementes, wie üblich, die Anzahl der Atome, mit welchen es in einer Verbindung enthalten ist; und mit einer ganzen Zahl rechts oben neben dem Zeichen eines Elementes die Anzahl der Steren, welche die bezeichnete Atomzahl dieses Elementes in der Verbindung zur Raumerfüllung beiträgt. Die Summe aller dieser Steren der Elementaratome macht die Sterenzahl der Verbindung aus. Das beobachtete Volumen, mit dieser Sterenzahl getheilt, ergibt die Grösse der Stere.

Es lässt sich auf diese Weise die Volumenconstitution jeder Verbindung, ganz analog wie ihre Zusammensetzung nach Gewichten, durch eine einfache Formel ausdrücken.

Im Folgenden stelle ich diese Formeln für die oben erwähnten Gruppen, sofern dieselben auf ihre Ausdehnung durch die Wärme untersucht sind, zusammen. Die Volumina

Digitized by Google

und Steren gelten alle für die Siedepunkte der betreffenden Verbindungen.

§ 34. Für die Alkohole der Fettreihe ergibt sich sonach:

1. Methylalkohol	$= C_1{}^1H_3{}^3.O_1{}^1H_1{}^1$	$v =$	42,3 K.	$= 6 \times 7{,}05.$
	$= C_1{}^1H_4{}^4O_1{}^1;$	$v =$	42,4 P.	$= 6 \times 7{,}06.$
2. Aethylalkohol	$= C_2{}^2H_6{}^6O_1{}^1$;	$v =$	61,7 P.	$= 9 \times 6{,}86.$
		$v =$	62,2 K.	$= 9 \times 6{,}91.$
		$v =$	62,7 R.	$= 9 \times 6{,}97.$
3. Propylalkohol	$= C_3{}^3H_8{}^8O_1{}^1$;	$v =$	81,5 PP.	$= 12 \times 6{,}79.$
4. Isobutylalkohol	$= C_4{}^4H_8{}^8O_1{}^1$;	$v =$	102,3 PP.	$= 15 \times 6{,}83.$
5. Isoamylalkohol	$= C_5{}^5H_{12}{}^{12}O_1{}^1;$	$v =$	122,8 P.	$= 18 \times 6{,}82.$
		$v =$	123,5 K.	$= 18 \times 6{,}86.$
6. Methylhexylcarbinol	$= C_8{}^8H_{18}{}^{18}O_1{}^1;$	$v =$	197,3 R.	$= 27 \times 7{,}31.$

Die Abnahme der Stere in der Normalreihe liegt klar vor. Ob die Ramsay'sche Bestimmung Nr. 6 nicht etwas zu hoch ausgefallen ist, muss ich einer wiederholten Beobachtung anheimstellen.

Jedes Elementaratom der Alkohole erfüllt den Raum einer Stere.

§ 35. Für die Säuren der Fettreihe ergibt sich:

1. Ameisensäure	$= H_1{}^1C_1{}^1O_1{}^2.O_1{}^1H_1{}^1$			
	$= C_1{}^1H_2{}^2O_2{}^3;$	$v =$	41,8 K.	$= 6 \times 6{,}97.$
2. Essigsäure	$= C_2{}^2H_4{}^4O_2{}^3$;	$v =$	63,4 K.	$= 9 \times 7{,}04.$
		$v =$	64,3 R.	$= 9 \times 7{,}14.$
3. Propionsäure	$= C_3{}^3H_6{}^6O_2{}^3$;	$v =$	85,9 K.	$= 12 \times 7{,}16.$
		$v =$	86,0 P.	$= 12 \times 7{,}17.$
4. Norm. Buttersäure	$= C_4{}^4H_8{}^8O_2{}^3$;	$v =$	108,0 P.	$= 15 \times 7{,}19.$
5. Isobuttersäure	$= C_4{}^4H_8{}^8O_2{}^3$;	$v =$	106,5 PP.	$= 15 \times 7{,}10.$
		$v =$	106,7 K.	$= 15 \times 7{,}11.$
6. Isovaleriansäure	$= C_5{}^5H_{10}{}^{10}O_2{}^3;$	$v =$	130,4 K.	$= 18 \times 7{,}24.$
		$v =$	130,6 PP.	$= 18 \times 7{,}26.$

Die Zunahme der Stere in der Normalreihe und in der Isoreihe liegt klar vor. Ebenso ist die Stere der Normalverbindung grösser als die Stere der Isoverbindung. Die Volumina der Säuren enthalten eine dem Sauerstoff zukommende Stere mehr als Elementaratome.

§ 36. Für die Ester, nach ihrem Säuregehalt geordnet, ergibt sich:

Digitized by Google

I. Formiate:

1.	Ameisens. Methyl	$= C_2{}^2H_4{}^4O_2{}^3$	; $v =$ 63,1 K.	$= 9 \times 7{,}01.$
			$v =$ 63,2 R.	$= 9 \times 7{,}02.$
2.	„ Aethyl	$= C_3{}^3H_6{}^6O_2{}^3$	; $v =$ 84,7 K.	$= 12 \times 7{,}06.$
			$v =$ 85,4 P.	$= 12 \times 7{,}12.$
			$v =$ 85,6 R.	$= 12 \times 7{,}13.$
3.	„ Propyl	$= C_4{}^4H_8{}^8O_2{}^3$	; $v =$ 106,9 PP.	$= 15 \times 7{,}13.$
4.	„ Isobutyl	$= C_5{}^5H_{10}{}^{10}O_2{}^3$	; $v =$ 130,9 PP.	$= 18 \times 7{,}29.$

II. Acetate.

5.	Essigsaures Methyl	$= C_3{}^3H_6{}^6O_2{}^3$	; $v =$ 83,9 K.	$= 12 \times 6{,}99.$
6.	„ Aethyl	$= C_4{}^4H_8{}^8O_2{}^3$	; $v =$ 107,4 K.	$= 15 \times 7{,}16.$
			$v =$ 107,7 P.	$= 15 \times 7{,}18.$
7.	„ Propyl	$= C_5{}^5H_{10}{}^{10}O_2{}^3$	; $v =$ 129,5 PP.	$= 18 \times 7{,}19.$
8.	„ Isobutyl	$= C_6{}^6H_{12}{}^{12}O_2{}^3$	; $v =$ 149,1 PP.	$= 21 \times 7{,}10.$
9.	„ Isoamyl	$= C_7{}^7H_{14}{}^{14}O_2{}^3$	; $v =$ 175,4 K.	$= 24 \times 7{,}31.$

III. Propionate.

10.	Propionsaur. Aethyl	$= C_5{}^5H_{10}{}^{10}O_2{}^3$	; $v =$ 126,7 K.	$= 18 \times 7{,}04.$
			$v =$ 128,6 PP.	$= 18 \times 7{,}14.$
11.	„ Propyl	$= C_6{}^6H_{12}{}^{12}O_2{}^3$	; $v =$ 152,0 PP.	$= 21 \times 7{,}24.$
12.	„ Isobutyl	$= C_7{}^7H_{14}{}^{14}O_2{}^3$	; $v =$ 175,0 PP.	$= 24 \times 7{,}29.$

IV. Isobutyrate.

13.	Isobutters. Methyl	$= C_5{}^5H_{10}{}^{10}O_2{}^3$	; $v =$ 127,1 K.	$= 18 \times 7{,}06.$
			$v =$ 128,3 PP.	$= 18 \times 7{,}13.$
14.	„ Aethyl	$= C_6{}^6H_{12}{}^{12}O_2{}^3$	; $v =$ 149,7 K.	$= 21 \times 7{,}12.$
			$v =$ 151,9 PP.	$= 21 \times 7{,}23.$
15.	„ Propyl	$= C_7{}^7H_{14}{}^{14}O_2{}^3$	; $v =$ 174,4 PP.	$= 24 \times 7{,}27.$
16.	„ Isobutyl	$= C_8{}^8H_{16}{}^{16}O_2{}^3$	; $v =$ 199,9 PP.	$= 27 \times 7{,}40.$
17.	„ Isoamyl	$= C_9{}^9H_{18}{}^{18}O_2{}^3$	; $v =$ 221,7 PP.	$= 30 \times 7{,}39.$

V. Isovalerianate.

18.	Isovalerians. Methyl	$= C_6{}^6H_{12}{}^{12}O_2{}^3$	; $v =$ 149,6 K.	$= 21 \times 7{,}12.$
			$v =$ 149,8 PP.	$= 21 \times 7{,}13.$
19.	„ Aethyl	$= C_7{}^7H_{14}{}^{14}O_2{}^3$	; $v =$ 174,7 PP.	$= 24 \times 7{,}28.$
20.	„ Propyl	$= C_8{}^8H_{16}{}^{16}O_2{}^3$	; $v =$ 198,6 PP.	$= 27 \times 7{,}36.$
21.	„ Isobutyl	$= C_9{}^9H_{18}{}^{18}O_2{}^3$	; $v =$ 217,8 PP.	$= 30 \times 7{,}26.$
22.	„ Isoamyl	$= C_{10}{}^{10}H_{20}{}^{20}O_2{}^3$	; $v =$ 244,6 K.	$= 33 \times 7{,}41.$
			$v =$ 245,7 PP.	$= 33 \times 7{,}45.$

Es ist überraschend, welche einfache und schöne Gesetzmässigkeit sich in all diesen Beziehungen ausspricht.

§ 37. Für die Aldehyde und Ketone ergibt sich:

1.	Aethylaldehyd	$\} = C_1{}^1H_3{}^3.C_1{}^1O_1{}^2H_1{}^1 \}$	$v =$ 56,9 K.	$= 8 \times 7{,}10.$
		$\} = C_2{}^2H_4{}^4O_1{}^2;$	$\} v =$ 56,8 P.	$= 8 \times 7{,}10.$

Digitized by Google

2. Propylaldehyd	$= C_3^3H_6^6O_1^2$; $v =$ 75,0 PP.	$= 11 \times 6{,}82.$
3. Aceton	$= C_3^3H_6^6O_1^2$; $v =$ 77,4 K.	$= 11 \times 7{,}04.$
	$v =$ 77,0 Th.	$= 11 \times 7{,}00.$
4. Isobutylaldehyd	$= C_4^4H_8^8O_1^2$; $v =$ 96,3 PP.	$= 14 \times 6{,}88.$
5. Isoamylaldehyd	$= C_5^5H_{10}^{10}O_1^2$; $v =$ 118,6 K.	$= 17 \times 6{,}98.$
	$v =$ 118,7 PP.	$= 17 \times 6{,}98.$

Das Volumenmaass der Aldehyde sinkt vom ersten zum zweiten Glied in der Normalreihe. In der Isoreihe scheint es mit dem Atomgewicht zu wachsen.

§ 38. Die einfachen in § 32 zusammengestellten Gesetze gelten jedoch nicht nur für die Alkohole und Säuren, die Ester und Aldehyde, aus deren Beziehungen sie abgeleitet wurden; sie sind ebenso gültig für alle gesättigten Verbindungen, also für alle aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzten Verbindungen, welche keine mehrfach verketteten Kohlenstoffatome enthalten.

Es geht dies zunächst hervor aus den bis jetzt auf ihre Ausdehnung durch die Wärme untersuchten gesättigten Kohlenwasserstoffen.

Jedes Elementaratom derselben erfüllt den Raum einer Stere. Sie sind:

1. Propylisopropyl	$= C_6^6H_{14}^{14}$; $v = 138{,}7$ R.	$= 20 \times 6{,}94.$
2. Normales Hexan	$= C_6^6H_{14}^{14}$; $v = 140{,}1$ berechnet	$= 20 \times 7{,}00.$
3. Aethylisoamyl	$= C_7^7H_{16}^{16}$; $v = 162{,}3$ Th.	$= 23 \times 7{,}05.$
4. Normales Heptan	$= C_7^7H_{16}^{16}$; $v = 162{,}9$ Th.	$= 23 \times 7{,}08.$
5. Diisobutyl	$= C_8^8H_{18}^{18}$; $v = 184{,}8$ K.	$= 26 \times 7{,}10.$
	$v = 185{,}5$ Th.	$= 26 \times 7{,}13.$
6. Normales Octan	$= C_8^8H_{18}^{18}$; $v = 186{,}9$ Th.	$= 26 \times 7{,}19.$

Das normale Hexan ist berechnet nach Schorlemmer's Dichtigkeitsbestimmung $s = 0{,}6630$ bei 17° und den Ausdehnungsmessungen Thorpe's für das normale Heptan.

Diese Verbindungen weisen das Wachsen des Volumenmaasses oder der Stere mit dem Atomgewicht nach; sie bestätigen, wie schon Thorpe an denselben erkannt hat, dass das Volumenmaass der Normalverbindung beim Siedepunkt sehr wenig, jedoch etwas grösser ist, als das der Isomeren, und sie legen dar, dass die Mole-

Digitized by Google

cularvolumina dieser Kohlenwasserstoffe Multipla der Stere 6,9 bis 7,2 sind.

Diese Gruppe enthält eine prägnante Bestätigung für die Richtigkeit des Sterengesetzes und der abgeleiteten Gesetze über die Atomvolumina der Elemente in ihren Verbindungen.

§ 39. Die chemische Constitution des Aethyläthers ist dargestellt durch die Formel $C_2H_5.O.C_2H_5$. Der je einwerthig an zwei Gruppen Aethyl = $C_2^2H_5^5$ gebundene Sauerstoff muss nach den bisher ermittelten Thatsachen eine Stere Raumerfüllung haben. Die Volumenconstitution des Aethers ist hiernach:

Aethyläther $= C_2^2H_5^5O_1^1.C_2^2H_5^5 = C_4^4H_{10}^{10}O_1^1$; $v = 106{,}2$ K. $= 15 \times 7{,}08$.
$v = 106{,}5$ P. $= 15 \times 7{,}11$.

Jedes Elementaratom der gesättigten Aetherarten trägt eine Stere zur Raumerfüllung bei. Die entwickelten Volumengesetze sind hierdurch auf das unzweideutigste bestätigt.

Dass dem Aethyläther 15 Steren entsprechen müssen, geht übrigens auch hervor aus seinem vollkommenen Isosterismus mit:

Isobuttersäure $= C_4^4H_8^8O_2^2$; $v = 106{,}7$ K. $= 15 \times 7{,}11$.
$v = 106{,}5$ P. $= 15 \times 7{,}10$.

und ameisensaurem Propyl $= C_4^4H_8^8O_2^2$; $v = 106{,}9$ PP. $= 15 \times 7{,}13$.

§ 40. Die Structurformel des kohlensauren Aethyls ist $(C_2H_5O)_2.CO$. Seine Volumenconstitution muss daher sein: $C_4^4H_{10}^{10}O_2^2.C_1^1O_1^2 = C_5^5H_{10}^{10}O_3^4 = 19$ Steren. Nun hat man nach Kopp's Beobachtung:

Kohlensaures Aethyl $= C_5^5H_{10}^{10}O_3^4$; $v = 138{,}8$ K. $= 19 \times 7{,}31$.

Die Stere erscheint etwas hoch. Aber die Ester von hohem Atomgewicht haben normal grosse Steren; schon die Annahme von 20 Steren würde die Stere 6,94 bedingen; eine so niedere Stere, wie sie überhaupt kein einziger Ester darbietet. Die Beobachtung bestätigt also die Sterenzahl 19, wie sie theoretisch vorauszusehen ist.

§ 41. Dem oxalsauren Methyl gibt man die Structurformel $\begin{matrix} OCOCH_3 \\ | \\ OCOCH_3 \end{matrix}$, wonach seine Volumenconstitution als

Digitized by Google

$\begin{matrix} O_1{}^2C_1{}^1O_1{}^1C_1{}^1H_3{}^3 \\ | \\ O_1{}^2C_1{}^1O_1{}^1C_1{}^1H_3 \end{matrix} = C_4{}^4H_6{}^6O_4{}^6$ zu erwarten ist. Es wird dies durch Kopp's Betrachtung bestätigt; denn es ist:

Oxalsaures Methyl = $C_4{}^4H_6{}^6O_4{}^6$; $v = 115{,}0$ K. $= 16 \times 7{,}19$.

Auch die Bernsteinsäure ist zweibasisch und enthält daher die Gruppe CO doppelt; für bernsteinsaures Aethyl ergibt sich hiernach die Volumenconstitution:

Bernsteinsaures Aethyl = $C_8{}^8H_{14}{}^{14}O_4{}^6$; $v = 209{,}2$ K. $= 28 \times 7{,}47$.

Fernere Beobachtungen müssen entscheiden, ob den Estern der zweibasischen Säuren, welche die doppelte Anzahl von Sauerstoffatomen enthalten, in der That regelmässig ein etwas grösseres Volumenmaass zukommt, als den Estern der einbasischen Säuren, wie es nach den vorliegenden Beispielen den Anschein hat.

§ 42. Für zweiwerthige Alkohole oder Glycole liegt bis jetzt nur eine Beobachtung von Ramsay für das Aethylenglycol vor. Ist seine Structurformel $= HO.H_2C.CH_2.OH$ oder $= CH_3.CH_2\begin{matrix}OH \\ OH\end{matrix}$, so muss seine Volumenconstitution gegeben sein durch $C_2{}^2H_6{}^6O_2{}^2 = 10$ Steren.

Es bestätigt sich dies durch die Beobachtung, denn:

Aethylenglycol = $C_2{}^2H_6{}^6O_2{}^2$; $v = 65{,}6$ R. $= 10 \times 6{,}56$,

Es können nicht 9 Steren angenommen werden, denn ihnen würde die Stere 7,29 entsprechen, weil $65{,}6 = 9 \times 7{,}29$. Eine so hohe Stere für einen Alkohol wäre ganz ohne Analogie. Entsprechen aber die 10 Steren, so zeichnen sich die zweiwerthigen Alkohole gerade so durch eine doppelt erniedrigte Stere aus, wie die zweiwerthigen Säuren und Ester durch eine doppelt erhöhte; eine sehr merkwürdige und lehrreiche Thatsache, deren fernere Bestätigung abzuwarten ist.

§ 43. Der nahe Isosterismus des Essigsäureanhydrids $= C_4H_6O_3$ mit Normalbuttersäure ergibt, dass das erstere 15 Steren hat. Es stimmt dies vollkommen überein mit der Structurformel des Anhydrids $= C_1{}^1H_3{}^3.C_1{}^1O_1{}^2.O_1{}^1.C_1{}^1O_1{}^2.C_1{}^1H_3{}^3 = C_4{}^4H_6{}^6O_3{}^5 = 15$ Steren, und die Beobachtung bestätigt

Digitized by Google

also auch hier die Richtigkeit der theoretischen Auffassung. Man hat:

| Normalbuttersäure $= C_4{}^4H_8{}^8O_2{}^2$; $v = 108{,}0$ P. $= 15 \times 7{,}19$.
| Essigsäureanhydrid $= C_4{}^4H_6{}^6O_3{}^5$; $v = 109{,}9$ K. $= 15 \times 7{,}33$.

§ 44. Es sind dies alle auf ihre Ausdehnung durch die Wärme untersuchten Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffoxyde, welche keine mehrfachen Bindungen von Kohlenstoffatomen enthalten. Sie bestätigen alle die entwickelte Theorie.

Es würde sich die gleiche Thatsache auch noch für viele Verbindungen bestätigen lassen, für welche sich, wenigstens sehr angenähert, wie oben für das normale Hexan, das Volumen beim Siedepunkte berechnen lässt aus ihrem beobachteten Volumen bei 0° oder gewöhnlicher Temperatur und der beobachteten Ausdehnung durch die Wärme für eine homologe Substanz. Ich habe dazu eine grössere vorbereitende Arbeit[1]) bereits mitgetheilt. Jene Berechnung auf viele Verbindungsklassen auszudehnen, ist jedoch die Aufgabe einer selbständigen Untersuchung von sehr bedeutender Ausdehnung, auf die ich deshalb hier ganz und gar nicht eingehen will und kann.

§ 45. Hervorheben muss ich jedoch schon hier, dass sich nach dem Sterengesetz auch aus dem beobachteten Volumen bei 0° oder z. B. bei 20° in vielen Fällen mit Bestimmtheit die Volumenconstitution ermitteln lässt, und ich will dies durch ein Paar Beispiele belegen.

Es ist dies z. B. dann der Fall, wenn sich das Volumen der beobachteten Substanz mit demjenigen einer Substanz von bekannter Volumenconstitution und von nahe gleichem Siedepunkt bei gleicher Temperatur oder bei gleichem Abstand vom Siedepunkte vergleichen lässt.

§ 46. Das Methylal $= C_3H_8O_2$ betrachtet man als Methylendimethyläther. Ist diese Auffassung richtig, so muss jedes Elementaratom des Methylals eine Stere zur Raumerfüllung beitragen, und seine Volumenconstitution muss gegeben sein durch die Formel $C_3{}^3H_8{}^8O_2{}^2 = 13$ Steren.

1) H. Schröder, Ber. d. math. phys. cl. d. K. Acad. d. Wiss. zu München 1881. I. p. 23—56.

Digitized by Google

Sein Volumen ist bei 20° von Brühl bestimmt; sein Siedepunkt zu 42,3°. Sein Volumen ist also bei 22° unter seinem Siedepunkt bestimmt. Nun ergibt sich z. B. aus Kopp's Beobachtungen für ameisensaures Aethyl bei 22° unter seinem Siedepunkt = 55°, also bei 33° das Volumen $v_{33} = 81{,}39$. Hiernach hat man:

Ameisensaures Aethyl	$= C_3{}^3H_6{}^6O_2{}^3$;	$v_{33} = 81{,}39$ K.	$= 12 \times 6{,}78$.
Methylal	$= C_3{}^3H_8{}^8O_2{}^2$;	$v_{20} = 88{,}3$ Br.	$= 13 \times 6{,}79$.

Die vollkommene Uebereinstimmung des Volumenmaasses oder der Stere beider Verbindungen bei gleichem Abstand vom respectiven Siedepunkte bestätigt die vorausgesetzte Volumenconstitution.

§ 47. Das Acetal wird gehalten für Aethylidendiäthyläther. Es muss in demselben daher ebenfalls jedes Elementaratom eine Stere zur Raumerfüllung beitragen. Wenn die Auffassung richtig ist, muss seine Volumenconstitution gegeben sein durch die Formel $C_6{}^6H_{14}{}^{14}O_2{}^2 = 22$ Steren. Die Wahrscheinlichkeit dieser Folgerung wird dadurch unterstützt, dass hiernach dem Acetal und dem Propylacetat bei nahe gleichem Siedepunkte auch nahe gleiches Volumenmaass bei 20° entspricht. Es ist nach der Beobachtung von Brühl:

Propylacetat	$= C_5{}^5H_{10}{}^{10}O_2{}^3$;	$S = 102°$; $v_{20} = 115{,}2$ Br.	$= 18 \times 6{,}40$.
Acetal	$= C_6{}^6H_{14}{}^{14}O_2{}^2$;	$S = 104°$; $v_{20} = 141{,}9$ Br.	$= 22 \times 6{,}45$.

Ich werde im Folgenden noch mehrfach Gelegenheit haben, solche Beziehungen zur Ermittelung der Volumenconstitution einer Verbindung zu benutzen.

V. Ungesättigte Verbindungen der Fettreihe.

§ 48. Auf ihre Ausdehnung durch die Wärme sind von hierher gehörigen Kohlenwasserstoffen nur untersucht: das Valerylen, das Isoamylen und das Diallyl. Auf das letztere komme ich nach Behandlung der Allylverbindungen zurück. Die beiden ersten bilden mit dem Isoamylaldehyd eine Reihe, deren Glieder sich durch nahe gleiches Volumenmaass und die regelmässige Differenz um eine Stere auszeichnen. Da die Sterenzahl des Isoamylaldehyds nach dem Früheren bekannt ist, so ist hiermit auch

Digitized by Google

die Sterenzahl des Valerylens und Isoamylens gegeben. In der That ist:

			Differenz in runder Zahl:
1. Valerylen	$= C_5H_8$	; $v = 103{,}9$ Buff	$\Delta(2-1) = 7.$
2. Isoamylen	$= C_5H_{10}$	; $v = 111{,}4$ Buff	
		$v = 110{,}8$ R.	
3. Isoamylaldehyd	$= C_5{}^5H_{10}{}^{10}O_1{}^2$	; $v = 118{,}6$ K.	$\Delta(3-2) = 7.$
		$v = 118{,}7$ PP.	

Da dem Isoamylaldehyd 17 Steren entsprechen, hat hiernach das Isoamylen 16 und das Valerylen 15 Steren.

§ 49. Das gewöhnliche Amylen (Isoamylen) vom Siedepunkt 34° hat wahrscheinlich die Constitutionsformel: $(CH_3)_2.CH = CH.CH_3$. Es enthält eine Doppelbindung zweier Kohlenstoffatome und nach dem Obigen eine Stere mehr als Elementaratome.

Dem Valerylen $= CH_2 = CH.CH_2.CH = CH_2$ gehören zwei Doppelbindungen je zweier Kohlenstoffatome an, und es hat nach dem Obigen zwei Steren mehr als Elementaratome.

Diese Volumenvergrösserung kann nur auf Rechnung der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome gesetzt werden, sodass zwei doppelt verkettete Kohlenstoffatome als $C_2{}^3$ mit drei Steren Raumerfüllung erscheinen.

Dass dem Valerylen 15 Steren entsprechen, wird noch überdies bestätigt durch seinen nahe vollkommenen Isosterismus mit Isobutylalkohol, denn man hat:

Isobutylalkol	$= C_4{}^4H_{10}{}^{10}O_1{}^1$	; $v = 102{,}3$ PP.	$= 15 \times 6{,}83.$
Valerylen	$= C_5H_8$	; $v = 103{,}9$ Buff	$= 15 \times 6{,}93.$

Es ergibt sich hiernach die Volumenconstitution dieser beiden Kohlenwasserstoffe als:

Valerylen	$= C_5{}^7H_9{}^8$	; $v = 103{,}9$ Buff	$= 15 \times 6{,}93.$
Isoamylen	$= C_5{}^6H_{10}{}^{10}$	; $v = 111{,}4$ Buff	$= 16 \times 6{,}96.$
		$v = 110{,}8$ R.	$= 16 \times 6{,}93.$

§ 50. Vergleicht man das Isoamylen mit dem Propylisopropyl:

Propylisopropyl	$= C_6{}^6H_{14}{}^{14}$	; $v = 138{,}7$ R.	$= 20 \times 6{,}94.$
Isoamylen	$= C_5{}^6H_{10}{}^{10}$	; $v = 110{,}8$ R.	$= 16 \times 6{,}93,$

Digitized by Google

so ergibt sich, dass sich die Volumina beider genau um vier Steren unterscheiden, welche dem Mehrgehalt des Wasserstoffes im Propylisopropyl entsprechen; es haben also die fünf Atome Kohlenstoff des Amylens genau die nämliche Raumerfüllung, wie die sechs Atome Kohlenstoff des Propylisopropyls. Wir gelangen hierdurch auf einem zweiten Wege zu dem schon im Paragraph 49 gewonnenen Resultate.

Diese beiden Kohlenwasserstoffe, Isoamylen und Valerylen bieten einen Beleg dar, wie er nicht prägnanter gedacht werden kann, für den wichtigen Satz: dass die Condensationen des Kohlenstoffes in einfachen Verhältnissen stehen. Der nämliche Satz hatte sich aber für die Condensationen des Sauerstoffes ergeben.

§ 51. Dem einwerthigen Allyl $= C_3H_5$ gibt man die Structurformel $CH_2 = CH_3.CH_2$. Es enthält hiernach ein Paar doppelt verkettete Kohlenstoffatome. Bestätigt sich die aus dem Amylen und Valerylen entnommene Regel, dass ein doppelt verkettetes Kohlenstoffpaar $= C_2^3$ ist, so muss das Allyl die Volumenconstitution $C_3^4H_5^5$ und eine Stere mehr als Elementaratome haben. Dies bewährt sich zunächst durch den auf seine Ausdehnung durch die Wärme untersuchten Allylalkohol, dessen Volumenconstitution hiernach $= C_3^4H_5^5.O_1^1H_1^1 = 11$ Steren sein muss.

Sein nahe vollkommener Isosterismus mit dem Propylaldehyd lässt hierüber keinen Zweifel. Man hat:

$$\begin{cases} \text{Allylalkohol} = C_3^4H_6^6O_1^1; & v = 73{,}9 \text{ Tollens} = 11 \times 6{,}72. \\ & v = 74{,}4 \text{ Th.} = 11 \times 6{,}75. \\ & v = 74{,}6 \text{ Buff} = 11 \times 6{,}78. \\ \text{Propylaldehyd} = C_3^3H_6^6O_1^2; & v = 75{,}0 \text{ PP.} = 11 \times 6{,}82. \end{cases}$$

Es hat also die Doppelbindung eines Kohlenstoffpaares im Allylalkol genau die nämliche Wirkung auf das Molecularvolumen, wie die Doppelbindung eines Kohlenstoff- und Sauerstoffatoms im Propylaldehyd, nämlich die Vergrösserung des Molecularvolumens um eine Stere.

Es ist zugleich lehrreich, sich zu überzeugen, dass das Volumenmaass, also die Stere des Allylalkohols und Propylalkohols nahe völlig übereinstimmen; denn es ist:

Digitized by Google

Allylalkohol	$= C_3^4H_6^6O_1^1$;	$v = 74{,}6$ Buff	$= 11 \times 6{,}78.$
Propylalkohol	$= C_3^3H_8^5O_1^1$;	$v. = 81{,}5$ PP.	$= 12 \times 6{,}79.$

§ 52. Die oben abgeleitete Volumenconstitution des Allyls wird noch ferner bestätigt durch die Thatsache, dass bei 20°, wie aus den Beobachtungen von Brühl hervorgeht, die entsprechenden Allyl- und Propylverbindungen, deren Siedepunkte sich sehr nahe liegen, immer nahe genau um eine Stere sich unterscheiden. In der That ist:

1.	Propylaldehyd	$= C_3^3H_6^6O_1^2$	$; S =$	$48{,}1°$ Br. $v_{20} =$	$71{,}9$ Br. $= 11 \times 6{,}54.$
	Acroleïn	$= C_3^4H_4^4O_1^2$	$; S =$	$50{,}0°$ Br. $v_{20} =$	$66{,}6$ Br. $= 10 \times 6{,}66.$
2.	Propyläthyläther	$= C_5^5H_{12}^{12}O_1^1$;	$S =$	$64{,}0°$ Br. $v_{20} =$	$119{,}2$ Br. $= 18 \times 6{,}62.$
	Allyläthyläther	$= C_5^6H_{10}^{10}O_1^1$;	$S =$	$67{,}2°$ Br. $v_{20} =$	$112{,}4$ Br. $= 17 \times 6{,}61.$
3.	Propylalkohol	$= C_3^3H_8^8O_1^1$	$; S =$	$97{,}4°$ Br. $v_{20} =$	$74{,}6$ Br. $= 12 \times 6{,}22.$
	Allylalkohol	$= C_3^4H_6^6O_1^1$	$; S =$	$97{,}2°$ Br. $v_{20} =$	$67{,}9$ Br. $= 11 \times 6{,}17.$
4.	Propylacetat	$= C_5^5H_{10}^{10}O_2^3$;	$S =$	$101{,}5°$ Br. $v_{20} =$	$115{,}2$ Br. $= 18 \times 6{,}40.$
	Allylacetat	$= C_5^6H_8^8O_2^3$	$; S =$	$104{,}5°$ Br. $v_{20} =$	$107{,}8$ Br. $= 17 \times 6{,}34.$
5.	Buttersäure	$= C_4^4H_8^8O_2^3$	$; S =$	$162{,}0°$ L. $v_{20} =$	$91{,}8$ L. $= 15 \times 6{,}11.$
	Metacrylsäure	$= C_4^5H_6^6O_2^3$	$; S =$	? $v_{20} =$	$84{,}7$ Br. $= 14 \times 6{,}05.$

Das Volumenmaass, d. h. die Grösse der Stere, stimmt in jedem Paar sehr nahe überein und ist für die Allylverbindung, welcher ein etwas höherer Siedepunkt entspricht, durchschnittlich deshalb nur sehr wenig kleiner.

Aus dieser Uebereinstimmung der Steren bei nahe gleichen Siedepunktsabständen folgt wohl auch, dass die Contractionen für gleiche Abstände vom Siedepunkt ab für die entsprechenden Propyl- und Allylverbindungen wenigstens nahe übereinstimmen müssen. Aus den Beobachtungen lassen sie sich nur für die Alkohole vergleichen und sind z. B. für 50° vom Siedepunkt ab in Tausendtheilen des Volumens beim Siedepunkt für Propylalkohol $C_{50} = 57$ PP.; für Allylalkohol $C_{50} = 58$ bis 59 Thorpe. Beide Werthe stimmen nahe überein.

§ 53. Dem Diallyl $= C_6H_{10}$, welches beim Siedepunkt vollkommen isoster ist mit den Estern $= C_5^5H_{10}^{10}O_2^3$ von 18 Steren, kommen deshalb unzweifelhaft ebenfalls 18 Steren zu. Man hat z. B.:

Diallyl	$= C_6H_{10}$	$; v = 126{,}9$ Buff	$= 18 \times 7{,}05.$
Propionsaures Aethyl	$= C_5^5H_{10}^{10}O_2^3$;	$v = 126{,}7$ K.	$= 18 \times 7{,}04.$

Digitized by Google

Das Diallyl, weil im Siedepunkt nahe übereinstimmend mit dem Diisopropyl, wird von Tollens aufgefasst als $CH_3.CH = CH.CH = CH.CH_3$. Es muss daher, wenn sich die oben gefundene Regel bestätigt, zwei Paare Kohlenstoffatome als C_2^3 und zwei Steren mehr als Elementaratome enthalten; seine Volumenconstitution muss sich ergeben als $C_6^8H_{10}^{10} = 18$ Steren.

Dies ist nun durch die Beobachtung Buff's und den oben erwähnten Isosterismus in schönster Weise bestätigt.

Man hat daher für die drei ungesättigten Kohlenwasserstoffe:

1. Valerylen $= C_5^7H_8^8$; $v = 103{,}9$ Buff $= 15 \times 6{,}93$.
2. Isoamylen $= C_5^6H_{10}^{10}$; $v = 111{,}4$ Buff $= 16 \times 6{,}96$.
3. Diallyl $= C_6^8H_{10}^{10}$; $v = 126{,}9$ Buff $= 18 \times 7{,}05$.

Das Wachsen der Stere mit dem Atomgewicht tritt auch hier deutlich hervor.

Diese überaus lehrreiche Gruppe enthält den klarsten Beweis dafür, dass die Condensationen des Kohlenstoffes in einfachen Verhältnissen stehen.

§ 54. Die abgeleitete Volumenconstitution des Diallyls wird noch ferner unterstützt durch sein Volumen bei 20° nach Brühl's Beobachtungen; denn es ist bei nicht sehr verschiedenen Siedepunkten mit dem Propyläthyläther vollkommen isoster, dessen Volumenconstitution nach dem Früheren ausser Zweifel steht. In der That ist:

Diallyl $= C_6^8H_{10}^{10}$; $S = 59{,}1°$ Br. $v_{20} = 119{,}2$ Br. $= 18 \times 6{,}62$.
Propyläthyläth. $= C_5^5H_{12}^{12}O_1^1$; $S = 64{,}0°$ Br. $v_{20} = 119{,}2$ Br. $= 18 \times 6{,}62$.

Auch die Volumina des Acetons und Diallyls, deren Siedepunkte nahe übereinstimmen, stehen bei 20° in einfachen, obiger Volumenconstitution entsprechenden Verhältnissen; denn man hat:

Diallyl	$= C_6^8H_{10}^{10}$; $S = 59{,}1°$ Br.	$v_{20} =$	$119{,}2$ Br. $= 18 \times 6{,}62$.
Aceton	$= C_3^3H_6^6O_1^2$; $S = 56{,}9°$.	$v_{20} =$	$73{,}2$ L. $= 11 \times 6{,}65$.
		$\Delta v =$	$46{,}0$ $= 7 \times 6{,}6$.

Alle diese Beziehungen lassen über die Volumenconstitution des Diallyls keinen Zweifel. Das Sterengesetz ist nicht nur bei den Siedepunkten, sondern auch bei 20° auf das klarste bestätigt.

Digitized by Google

§ 55. Es sind dies alle bis jetzt auf ihre Ausdehnung durch die Wärme untersuchten Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffoxyde der Fettreihe, welche mehrfache Bindungen des Kohlenstoffes enthalten.

Die einfache und schöne Gesetzmässigkeit, welche sich für dieselben ergibt, ist einer der glänzendsten Belege für das Sterengesetz.

Zu den früher Paragraph 32 gegebenen Volumengesetzen tritt hiernach noch das weitere hinzu:

Zwei doppelt verkettete Kohlenstoffatome tragen drei Steren zur Raumerfüllung bei.

Es muss noch hervorgehoben werden, dass durch die doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome zwei Wasserstoffatome zur Sättigung entbehrlich werden. Diese würden aber zwei Steren zur Raumerfüllung beitragen, während die doppelte Kohlenstoffbindung nur eine Expansion der beiden Kohlenstoffatome um zusammen eine Stere hervorbringt: aus dem einfach gebundenen C_2^2 wird C_2^3.

Die Expansion des Kohlenstoffes ersetzt also hier das Volumen des dadurch entbehrlich werdenden Wasserstoffes nur zur Hälfte.

VI. Aromatische Verbindungen.

§ 56. Aus allen bis jetzt untersuchten Verbindungen, welche den Phenylkern $= C_6H_5$ enthalten, geht übereinstimmend hervor, dass derselbe mit dem Isobutyl $= C_4^4H_9^9$ nahe vollkommen isoster ist und daher eine Raumerfüllung von 13 Steren hat.

Die aromatischen Verbindungen unterscheiden sich hierdurch auch ihrer Volumenconstitution nach wesentlich von den ungesättigten Verbindungen der Fettreihe. In den letzteren tritt für jede Mehrbindung der Kohlenstoffatome, als der gesättigten Verbindung von gleichem Kohlenstoffgehalt entspricht, eine Vergrösserung des Volumens, und respective eine Expansion der Kohlenstoffatome um eine Stere ein.

Im Benzol $= C_6H_6$ finden sich vier Bindungen zweier Kohlenstoffatome mehr, als der gesättigten Verbindung

Digitized by Google

entsprechen würden, also 8 Valenzen, welche dadurch befriedigt sind; gleichwohl ist das Volumen des Benzols nur um zwei, nicht um vier Steren grösser, als der Anzahl der Elementaratome entsprechen würde.

Man kann also sagen: Bei den aromatischen Verbindungen entspricht zwei Mehrbindungen je zweier Kohlenstoffatome nur eine Volumenvergrösserung um eine Stere.

Ich werde weiter unten darauf zurückkommen, zu welchen Schlüssen über das Structurschema des Benzols diese Volumenconstitution Anlass gibt, und hier vorerst nur die betreffende Thatsache feststellen.

§ 57. Den Isosterismus der Isobutyl- und Phenylverbindungen und ebenso der Isoamyl- und Benzylverbindungen hat schon H. Kopp bemerkt und aus dieser Thatsache wohl vornehmlich die nicht haltbare Ansicht entnommen, dass dem Kohlenstoffatom das doppelte Volumen zukomme, wie dem Wasserstoffatom: Vol. C = 11,0, Vol. H = 5,5.

Der Isosterismus der Isobutyl- und Phenylverbindungen ist ausser Zweifel gestellt durch die Paare:

1.	Phenol	$= C_6H_5.OH$	; $v = 103{,}0$ K.
	Isobutylalkohol	$= C_4H_9.OH$	; $v = 102{,}3$ PP.
2.	Bittermandelöl	$= C_6H_5.CO.H$	; $v = 118{,}5$ K.
	Isoamylaldehyd	$= C_4H_9.CO.H$	; $v = 118{,}6$ K.
			$v = 118{,}7$ PP.
3.	Benzylalkohol	$= C_6H_5.CH_2.OH$	; $v = 122{,}8$ K.
	Isoamylalkohol	$= C_4H_9.CH_2.OH$	; $v = 123{,}6$ K.
			$v = 122{,}8$ P.
4.	Benzoësäure	$= C_6H_5.CO_2H$	; $v = 126{,}5$ K.
	Isovaleriansäure	$= C_4H_9.CO_2H$	; $v = 130{,}4$ K.
			$v = 130{,}6$ PP.
5.	Benzoësaures Methyl	$= C_6H_5.CO.OCH_3$	; $v = 152{,}0$ K.
	Isovalerians. Methyl	$= C_4H_9.CO.OCH_3$	; $v = 149{,}6$ K.
			$v = 149{,}8$ PP.
6.	Benzoësaures Aethyl	$= C_6H_5.CO_2.C_2H_5$	; $v = 175{,}1$ K.
	Isovaleriansaur. Aethyl	$= C_4H_9.CO_2.C_2H_5$	; $v = 174{,}7$ PP.
7.	Benzoësaures Isoamyl	$= C_6H_5.CO_2.C_5H_{11}$	; $v = 246{,}4$ K.
	Isovalerians. Isoamyl	$= C_4H_9.CO_2.C_5H_{11}$	; $v = 244{,}6$ K.
			$v = 245{,}7$ PP.

Digitized by Google

8.	Xylol-Aethylbenzol	$= C_6H_3.C_2H_5$	; $v = 144{,}5$ R.
	Propylisopropyl- Aethylisobutyl	$= C_4H_9.C_2H_5$	; $v = 138{,}7$ R.
9.	Cymol	$= C_6H_5.C_4H_9$	; $v = 184{,}3$ K.
	Diisobutyl	$= C_4H_9.C_4H_9$	; $v = 184{,}8$ K
			; $v = 185{,}5$ Th.
10.	Chlorbenzol	$= C_6H_5Cl$	; $v = 114{,}9$ Jungfleisch.
	Chlorisobutyl	$= C_4H_9Cl$	; $v = 113{,}4$ PP.
			; $v = 114{,}3$ R.

Hier stimmen die Volumina der Paare 1, 2, 3, 6, 7, 9 und 10 so vollkommen überein, dass an einen Zufall dabei gar nicht zu denken ist. Wenn die Paare 4, 5 und 8 minder genau isoster erscheinen, so ist das wahrscheinlich auf Rechnung kleiner Beobachtungsfehler zu setzen, welche bei den hohen Siedepunkten der Phenylverbindungen schwer zu vermeiden sind.

Da sich die Volumina der Normalbutyl- und der Isobutylverbindungen, wie aller Isomeren dieser Art, sehr nahe liegen, so kann aus obigen Relationen auch gefolgert werden, dass die Phenyl- und Butylverbindungen vielleicht noch näher übereinstimmen, als die Phenyl- und Isobutylverbindungen. Darüber müssen künftige Beobachtungen entscheiden. Weil nun Isobutyl $= C_4{}^3H_9{}^9$ dreizehn Steren hat, so hat auch das Phenyl $= C_6H_5$ dreizehn Steren.

Dass die entsprechenden Phenyl- und Isobutyl- oder auch Butylverbindungen nicht nur gleiche Sterenzahl, sondern bei den respectiven Siedepunkten auch nahe gleiche Sterengrösse, d. h. gleiches Volumenmaass haben, ist eine sehr merkwürdige Thatsache.

Sie macht, wie ich schon l. c. in den Berichten der Münchener Academie hervorgehoben habe, wahrscheinlich, dass der Isosterismus dieser Paare auch bei anderen entsprechenden Temperaturen, bei welchen ihre Dämpfe gleiche Spannkraft haben, sich herausstellen werde.

Weil die aromatischen Verbindungen auf die Spannkraft ihrer Dämpfe bei verschiedenen Temperaturen noch nicht untersucht sind, so lässt sich dies vorerst thatsächlich nicht

Digitized by Google

feststellen. Da nun aber die Contractionen für gleich viel Grade vom Siedepunkt ab für die Phenylverbindungen im Durchschnitt nur etwa $^4/_5$ mal so gross sind, als die Contractionen der entsprechenden Isobutylverbindungen, so habe ich l. c. die Vorausbestimmung gewagt, dass die Phenylverbindungen durchschnittlich etwa um $^5/_4$ mal so viel Grade abgekühlt oder erwärmt werden müssen, als die entsprechenden Isobutyl- oder Butylverbindungen, wenn die Spannkraft der Dämpfe beider um gleich viel ab- oder zunehmen soll; denn nur unter dieser Bedingung können die Volumina der Paare bei der veränderten Spannkraft wieder nahe gleich sein.

Solche Vorausbestimmungen setzen die Richtigkeit einer theoretischen Auffassung auf die Probe; dies der Grund, weshalb ich sie gemacht habe. Es wäre sehr wünschenswerth, dass die betreffenden Beobachtungen von irgend einer Seite unternommen würden.

§ 58. Man ist allseitig darüber einig, dass die sechs Wasserstoffatome des Benzols alle die nämliche Rolle spielen. Es liegt daher kein Anlass vor, für die verschiedenen Wasserstoffatome des Benzols verschiedene Raumerfüllungen zu erwarten.

Für das Benzol selbst ist durchaus übereinstimmend beobachtet: 96,0. Es ist isoster mit Isobutylaldehyd und hat daher wie dieses 14 Steren. In der That ist:

Benzol	$= C_6H_6$	; $v = 96{,}1$ Kopp	$= 14 \times 6{,}86.$
		$v = 96{,}0$ Adrieenz	$= 14 \times 6{,}86.$
		$v = 96.0$ {Pisati u. Paternò}	$= 14 \times 6{,}86.$
Isobutylaldehyd	$= C_4{}^4H_8{}^8O_1{}^2$;	$v = 96{,}3$ PP.	$= 14 \times 6{,}88.$

Da nun das Phenyl $= C_6H_5$ nach Paragraph 57 dreizehn Steren hat, so kommt dem einen Wasserstoffatom des Benzols $= C_6H_6 = 14$ Steren, wie gewöhnlich dem Atom Wasserstoff, eine Stere Raumerfüllung zu; und da sich alle Wasserstoffatome des Benzols gleich verhalten, so ist im Benzol $H_6{}^6$, und folglich für die sechs Kohlenstoffatome $C_6{}^8$ anzunehmen.

Die Volumenconstitution des Benzols und der im § 57

Digitized by Google

erwähnten Derivate desselben ist daher in Uebereinstimmung mit allem Vorausgehenden gegeben durch die Formeln:

1. Benzol	$= C_6{}^8H_6{}^6$	; $v = 96{,}0$	$= 14 \times 6{,}86$.
2. Phenol	$= C_6{}^8H_5{}^5.O_1{}^1H_1{}^1$	; $v = 102{,}3$ PP.	$= 15 \times 6{,}83$.
3. Benzylalkohol	$= C_6{}^8H_5{}^5.C_1{}^1H_2{}^2.O_1{}^1H_1{}^1$	; $v = 122{,}8$ K.	$= 18 \times 6{,}82$.
4. Bittermandelöl	$= C_6{}^8H_5{}^5.C_1{}^1O_1{}^2.H_1{}^1$	; $v = 118{,}5$ K.	$= 17 \times 6{,}98$.
		$v = 118{,}7$ PP.	$= 17 \times 6{,}98$.
5. Benzoësäure	$= C_6{}^8H_5{}^5.C_1{}^1O_2{}^3H_1{}^1$	; $v = 126{,}5$ K.	$= 18 \times 7{,}03$.
6. Benzoës. Methyl	$= C_6{}^8H_5{}^5.C_1{}^1O_1{}^2.O_1{}^1C_1{}^1H_3{}^3$	; $v = 152{,}0$ K.	$= 21 \times 7{,}24$.
7. „ Aethyl	$= C_6{}^8H_5{}^5.C_1{}^1O_1{}^2.O_1{}^1C_2{}^2H_5{}^5$	; $v = 175{,}1$ K.	$= 24 \times 7{,}30$.
8. „ Isoamyl	$= C_6{}^8H_5{}^5.C_1{}^1O_1{}^2.O_1{}^1C_5{}^5H_{11}{}^{11}$	; $v = 246{,}4$ K.	$= 33 \times 7{,}47$.
9. Cymol	$= C_6{}^8H_5{}^5.C_4{}^4H_9{}^9$	; $v = 181{,}5$ K.	$= 26 \times 7{,}09$.

Das Wachsen der Stere mit dem Atomgewicht tritt bei 6, 7 und 8 wieder klar zu Tage. Die Grösse der Stere erscheint überall vollkommen normal.

§ 59. Es sind noch ein Paar dem Benzol homologe Kohlenwasserstoffe beobachtet, deren Volumenconstitution nun unmittelbar gegeben ist:

1. Benzol	$= C_6{}^8H_6{}^6$; $v = 96{,}0$	$= 14 \times 6{,}86$.
2. Toluol-Methylbenzol	$= C_6{}^8H_5{}^5.C_1{}^1H_3{}^3$; $v = 120{,}5$ R.	$= 17 \times 7{,}09$.
3. Xylol-Aethylbenzol	$= C_6{}^8H_5{}^5.C_2{}^2H_5{}^5$; $v = 144{,}5$ R.	$= 20 \times 7{,}22$.

Das Wachsen des Volumenmaasses mit dem Atomgewicht liegt wieder klar vor Augen.

§ 60. Das Cuminol $= C_{10}H_{12}O$, von der Structurformel $= C_6H_4.C_3H_7.COH$, ist dem Bittermandelöl homolog, und muss daher die Volumenconstitution $= C_6{}^8H_4{}^4.C_3{}^3H_7{}^7.C_1{}^1O_1{}^2H_1{}^1 = C_{10}{}^{12}H_{12}{}^{12}O_1{}^2 = 26$ Steren haben. Kopp's Beobachtung stimmt damit genügend überein:

$$\text{Cuminol} = C_{10}{}^{12}H_{12}{}^{12}O_1{}^2;\ v = 189{,}4\ \text{K.} = 26 \times 7{,}28.$$

§ 61. Das Benzol $= C_6{}^8H_6{}^6$; $v = 96{,}0 = 13 \times 6{,}86$ und das Phenol $= C_6{}^8H_6{}^6O_1{}^1$; $v = 103{,}0$ K. $= 15 \times 6{,}87$ haben beim Siedepunkt gleiches Volumenmaass, dem Benzol ist daher die niedrige Alkoholstere angehörig.

Bei nahe gleichem Abstande vom Siedepunkte ist es bei 20° auch mit Isopropylalkohol von gleichem Volumenmaass, wodurch die gleiche Thatsache bestätigt wird. Man hat:

a.	Benzol	$= C_6{}^8H_6{}^6$;	$S = 80{,}1°$ Br.	$v_{20} = 88{,}6$ Br. $= 14 \times 6{,}33$.
	Isopropylalk.	$= C_3{}^8H_8{}^8O_1{}^1$;	$S = 82–83°$ „	$v_{20} = 76{,}1$ Br. $= 12 \times 6{,}34$.

Digitized by Google

Noch andere Uebereinstimmungen des Volumenmaasses bei 20° und nahe gleichen Siedepunkten entsprechender Paare bestätigen ebenso die abgeleitete Volumenconstitution der Phenylverbindungen.

Das benzoësaure Aethyl $= C_9{}^{11}H_{10}{}^{10}O_2{}^3$ und die Oenanthsäure $= C_7{}^7H_{14}{}^{14}O_2{}^3$ haben die gleiche Sterenzahl 24. Sie sind bei genügend nahe liegenden Siedepunkten in der That bei 20° nahe isoster. Man hat:

b. { Benzoës. Aeth. $= C_9{}^{11}H_{10}{}^{10}O_2{}^3$; $S = 212°$ L. $v_{20} = 143{,}2$ L. $= 24 \times 5{,}97$.
{ Oenanthsäure $= C_7{}^7H_{14}{}^{14}O_2{}^3$; $S = 219°$ L. $v_{20} = 141{,}9$ L. $= 24 \times 5{,}91$.

Das Toluol hat mit buttersaurem Aethyl und isovaleriansaurem Methyl sich nahe liegende Siedepunkte und bei 20° nahe gleiches Volumenmaass:

c. { Buttersaur. Aethyl } $= C_6{}^6H_{12}{}^{12}O_2{}^3$; $S = 113{,}8°$ L. $v_{20} = 130{,}5$ L. $= 21 \times 6{,}21$.
{ Isovalerian-saur. Methyl } $=$ ..... $S = 116{,}7°$ L. $v_{20} = 131{,}8$ L. $= 21 \times 6{,}28$.
{ Toluol $= C_7{}^9H_8{}^8$; $S = 110{,}8°$ Br. $v_{20} = 106{,}3$ Br. $= 17 \times 6{,}25$.

Das Mesitylen wird betrachtet als symmetrisches Trimethylbenzol, wonach seine Volumenconstitution gegeben ist durch $C_6{}^8H_3{}^3(CH_3)_3{}^{12} = 23$ Steren. Es hat in der That bei 20° mit Buttersäure von nahe gleichem Siedepunkt auch gleiches Volumenmaass. Man hat:

d. { Mesitylen $= C_9{}^{11}H_{12}{}^{12}$; $S = 163{,}7°$ Br. $v_{20} = 140{,}2$ Br. $= 23 \times 6{,}10$.
{ Buttersäure $= C_4{}^4H_8{}^8O_2{}^5$; $S = 162{,}3°$ L. $v_{20} = 91{,}7$ L. $= 15 \times 6{,}11$.

Alle hier angeführten Beziehungen enthalten ebenso viele Bestätigungen der bei den Siedepunkten abgeleiteten Formeln für die Volumenconstitution der betreffenden aromatischen Verbindungen.

§ 62. Die Zimmtsäure wird betrachtet als Phenylacrylsäure $= C_6H_5.CH = CH.CO_2H$. Ihre Kohlenstoffatome müssen daher wegen des Phenyls zwei, und wegen der ferneren Doppelbindung $CH = CH$, welcher $C_2{}^3H_2{}^2$ entspricht, noch eine, also im ganzen drei Steren mehr enthalten, als ihre Anzahl beträgt. Hr. Kopp hat das Volumen des zimmtsauren Aethyls beim Siedepunkt bestimmt, und diese Beobachtung bestätigt vollkommen die abgeleitete Volumenconstitution. Es ist:

Digitized by Google

Zimmtsaures Aethyl $= C_{11}{}^{11}H_{12}{}^{12}O_2{}^3$; $v = 212{,}9$ K. $= 29 \times 7{,}34$.

Die Stere entspricht sehr gut dem Volumenmaass der Ester von so hohem Atomgewicht.

§ 63. Dem sauren salicylsauren Methyl $C_6{}^8H_4{}^4 \begin{cases} C_1{}^1O_2{}^3C_1{}^1H_3{}^3 \\ O_1{}^1H_1{}^1 \end{cases} = C_8{}^{10}H_8{}^8O_3{}^4$ müssen 22 Steren zukommen. Die Beobachtung bestätigt dies; denn es ist:

Saures salicylsaures Methyl $= C_8{}^{10}H_8{}^8O_3{}^4$; $v = 157{,}0$ K. $= 22 \times 7{,}14$.

§ 64. Es sind dies alle auf ihre Ausdehnung durch die Wärme untersuchten Phenylverbindungen. Von allen beobachteten Thatsachen steht hiernach keine mit dem Sterengesetz und mit der abgeleiteten Volumenconstitution der Phenylverbindungen im Widerspruch; alle dienen denselben zur Bestätigung. Zu den in den Paragraphen 32 und 55 gegebenen Volumengesetzen tritt daher noch das fernere hinzu:

In den aromatischen Verbindungen, im Benzolkern, erfüllen sechs Kohlenstoffatome den Raum von acht Steren; sie enthalten $C_6{}^8 = 2 \times C_3{}^4$.

In den ungesättigten Verbindungen der Fettreihe wird die Raumerfüllung des durch mehrfache Bindung der Kohlenstoffatome entbehrlich gewordenen Wasserstoffes nur zur Hälfte durch Expansion der Kohlenstoffatome selbst ersetzt.

In den aromatischen Verbindungen aber wird die Raumerfüllung von acht durch Mehrbindungen der Kohlenstoffatome entbehrlich gewordenen Wasserstoffatomen nur zum vierten Theil durch Expansion der Kohlenstoffatome selbst ersetzt.

Das gesättigte Hexan $= C_6{}^6H_{14}{}^{14}$ hat 20 Steren. Im Benzol $= C_6{}^8H_6{}^6$ werden die acht Steren von H_8 des Hexans nur durch zwei Steren, also nur zum vierten Theile durch Vergrösserung des Volumens der Kohlenstoffatome selbst wieder ausgeglichen.

VII. Die Propargylverbindungen.

§ 65. Ganz die gleiche Thatsache ergibt sich nun auch für die Propargylverbindungen, und ich ziehe sie deshalb erst nach der aromatischen Gruppe in Betracht. Zu einem ähnlichen Resultate ist auch durch ganz andere

Digitized by Google

Beziehungen schon Brühl gelangt, indem er bemerkt, dass sowohl Dichte als Brechungsvermögen den Propargylwasserstoff oder das Allylen den aromatischen Verbindungen an die Seite stellen.

Auf ihre Ausdehnung durch die Wärme sind Propargylverbindungen bisher nicht untersucht; aber die Brühl'schen Volumenbestimmungen bei 20° reichen wohl hin, die erwähnte Thatsache festzustellen.

§ 66. Der Isosterismus bei 20° des Propargylalkohols mit Aethylalkohol und mit Essigsäure, mit welch letzterer er überdies nahe gleichen Siedepunkt hat, lässt kaum einen Zweifel darüber, dass dem Propargylalkohol $= C_3H_3.OH$ wie dem Alkohol und der Essigsäure neun Steren zukommen, und dass die Verbindung C_3H_3 darin als $C_3{}^4H_3{}^3$ enthalten ist. Thatsache ist daher, dass den zwei Mehrbindungen der drei Kohlenstoffatome nur eine Stere Raumerfüllung mehr entspricht.

Ebenso sind Propargylacetat und Aethylacetat bei 20° völlig isoster, und minder genau Propargyläthyläther und Aethyläthyläther. In der That hat man:

1. Essigsäure $= C_2{}^2H_4{}^4O_2{}^3$; $S = 117{,}9°$ L. $v_{20} = 57{,}2$ L. $= 9 \times 6{,}36$.
   Propargylalk. $= C_3{}^4H_4{}^4O_1{}^1$; $S = 114{,}8°$ Br. $v_{20} = 57{,}6$ Br. $= 9 \times 6{,}40$.
   Aethylalkoh. $= C_2{}^2H_6{}^6O_1{}^1$; $S = 78{,}5°$ L. $v_{20} = 57{,}5$ L. $= 9 \times 6{,}39$.
2. Propargylacet. $= C_5{}^6H_6{}^6O_2{}^3$; $S = 122{,}0°$ Br. $v_{20} = 97{,}5$ Br. $= 15 \times 6{,}50$.
   Aethylacetat $= C_4{}^4H_8{}^8O_2{}^3$; $S = 76{,}7°$ L. $v_{20} = 97{,}7$ L. $= 15 \times 6{,}51$.
3. Propargyläthyläther $= C_5{}^6H_8{}^8O_1{}^1$; $S = 83{,}0°$ Br. $v_{20} = 100{,}9$ Br. $= 15 \times 6{,}73$.
   Aethyläthyläther $= C_4{}^4H_{10}{}^{10}O_1{}^1$; $S = 35{,}4°$ L. $v_{20} = 103{,}4$ L. $= 15 \times 6{,}89$.

Hier verhalten sich die entsprechenden Propargyl- und Aethylverbindungen wie die Säuren und Alkohole (§ 27). Sie sind, wenn der Abstand vom Siedepunkt hinreichend gross ist, bei 20° isoster, obwohl die Siedepunkte der Propargylverbindungen um 36 bis 47° höher liegen als diejenigen der entsprechenden Aethylverbindungen.

Auch der bei 20° stattfindende Isosterismus von:

Valerylen $= C_5{}^7H_8{}^8$; $S = 45°$ $v_{20} = 100{,}2$ Br. $= 15 \times 6{,}68$.
u. Propargyläthyläth. $= C_5{}^6H_8{}^8O_1{}^1$; $S = 83°$ $v_{20} = 100{,}9$ Br. $= 15 \times 6{,}73$,

obwohl ihre Siedepunkte um 38° differiren, ist bemerkenswerth und eine Bestätigung der gleichen Thatsache.

Digitized by Google

§ 67. Es dient noch eine andere Beziehung als Unterstützung dafür, dass diese Auffassung der Volumenconstitution des einwerthigen Propargyls als $C_3{}^4H_3{}^3$ wohl die richtige ist. Das Dipropargyl wird hiernach $= C_6{}^8H_6{}^6$, das ist aber genau die Volumenconstitution des Benzols, dem es isomer ist. Es stimmt dies überein mit der sonst so vielfach festgestellten Thatsache, dass Isomerien von gleichen Sättigungsverhältnissen sich nur im Volumenmaass, nicht in der Sterenzahl unterscheiden und deshalb nahe isoster sind.

VIII. Das Naphtalin.

§ 68. Das Naphtalin $= C_{10}H_8$ ist nach Kopp's Beobachtung beim Siedepunkt vollkommen isoster mit den Estern $C_6{}^6H_{12}{}^{12}O_2{}^3$ und hat demnach 21 Steren. So ist z. B.:

Naphtalin $= C_{10}{}^{13}H_8{}^8$; $v = 149{,}0$ K. $= 21 \times 7{,}10$.
Essigsaures Isobutyl $= C_6{}^6H_{12}{}^{12}O_2{}^3$; $v = 149{,}1$ PP. $= 21 \times 7{,}11$.

Die 10 Atome Kohlenstoff des Naphtalins haben also 13 Steren Raumerfüllung.

So lange nicht anderweite vergleichbare Beobachtungen von Naphtalinderivaten vorliegen, muss ich auf weitere Schlussfolgerungen aus der obigen Thatsache verzichten.

IX. Das Schema der Benzolstructur.

§ 69. Mit dem Kekulé'schen Sechseckschema für die Structurformel des Benzols, wonach drei doppelte mit drei einfachen Bindungen der sechs Kohlenstoffatome, in ringförmiger, geschlossener Kette abwechseln sollen, ist die nach dem Mitgetheilten ausser Zweifel stehende Volumenconstitution des Benzols $= C_6{}^8H_6{}^6$ absolut unvereinbar.

Sie ist dagegen sehr wohl verträglich mit dem hauptsächlich von Ladenburg empfohlenen, durch ein dreiseitiges Prisma dargestellten Structurschema, nach welchem jedes der sechs Kohlenstoffatome mit drei anderen benachbarten einfach verkettet ist; ein Structurschema, welches auch durch die Art der Charakterisirung der möglichen Isomerien der Benzolderivate vor dem Sechseckschema entschiedene Vorzüge hat. Je drei in einer Basis des Prismas untereinander ringförmig verkettete Kohlenstoffatome würden hier-

Digitized by Google

nach den Raum von vier Steren erfüllen; die sechs Kohlenstoffatome zusammen also acht Steren.

Es führen in dieser Beziehung die Folgerungen aus der Volumenconstitution zu dem nämlichen Resultate, wie die von Thomsen aus der bei der Verbrennung frei werdenden Wärme auf die mögliche Structurformel des Benzols gezogenen Folgerungen.

Wenn Brühl aus der Molecularrefraction den Schluss zieht, dass nur das Sechseckschema entspreche, weil für jede Doppelbindung zweier Kohlenstoffatome in ungesättigten Substanzen der Fettreihe die Molecularrefraction um zwei Einheiten grösser wird, als sich aus den von Landolt und ihm aus Differenzen abgeleiteten Einflüssen der Elementaratome berechnet, und weil die Molecularrefraction des Benzols, drei solchen nach dem Sechseckschema vorliegenden Doppelbindungen entsprechend, um $3 \times 2 = 6$ Einheiten grösser ist, als jene Berechnung ergibt, so muss ich schon hier wenigstens vorläufig bemerken, den ausführlichen Nachweis vorbehaltend, dass diese Schlussweise an sich selbst ungerechtfertigt ist, weil dabei auf eine weitere, nach dem Sechseckschema die Kette ringförmig schliessende Bindung der Kohlenstoffatome und deren Einfluss auf die Molecularrefraction keine Rücksicht genommen ist.

Es wird sich aber noch ausserdem aus der Molecularrefraction selbst ergeben, wofür ich den Nachweis in einer der K. Akademie der Wissenschaften zu München vorgelegten Abhandlung geliefert habe, dass die Molecularrefraction des Benzols ebenso wenig wie das Molecularvolumen mit dem Sechseckschema, wohl aber mit dem dreiseitigen Prismenschema vereinbar ist.

Das Studium der Molecularrefraction, wie ich dort nachweise, führt in der That zu dem nämlichen Resultate, wie das Studium der Verbrennungswärme.

Meine Untersuchungen über die Volumenconstitution von Verbindungen, welche ausser Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff noch andere Elemente enthalten, muss ich für fernere Mittheilungen zurückhalten.

Karlsruhe, den 24. September 1881.

Digitized by Google

IX. *Ueber die theoretische Bestimmung des Dampfdruckes und der Volumina des Dampfes und der Flüssigkeit; von R. Clausius.*

Zweiter Aufsatz.[1])

§ 1. In dem ersten auf den oben bezeichneten Gegenstand bezüglichen Aufsatze habe ich zur Bestimmung des Druckes eines Gases als Function von Temperatur und Volumen folgende Gleichung gebildet, welche eine Verallgemeinerung der früher von mir für Kohlensäure angewandten Gleichung ist:

$$\frac{p}{RT} = \frac{1}{v-\alpha} - \frac{27(\alpha+\beta)}{8\vartheta(v+\beta)^2}. \tag{1}$$

Hierin bedeutet p den Druck, v das Volumen und T die absolute Temperatur, nämlich die Summe $273 + t$, wenn t die vom gewöhnlichen Nullpunkte an gezählte Temperatur dargestellt. Ferner ist R die in dem gewöhnlichen Ausdrucke des Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetzes schon vorkommende Constante, und α und β stellen zwei andere Constante dar, deren Summe weiterhin mit γ bezeichnet ist. ϑ bedeutet eine Temperaturfunction, welche für $T = 0$ den Werth 0 und für die kritische Temperatur den Werth 1 hat, im übrigen aber vorläufig unbestimmt zu lassen ist.

Es versteht sich von selbst, dass wir dieser Gleichung auch eine einfachere Form geben können, wenn wir die Temperaturfunction mit den in dem Gliede vorkommenden constanten Factoren in Ein Zeichen vereinigen. Setzen wir nämlich:

$$\Theta = \frac{8\vartheta}{27(\alpha+\beta)} = \frac{8\vartheta}{27\gamma}, \tag{2}$$

so geht die Gleichung über in:

$$\frac{p}{RT} = \frac{1}{v-\alpha} - \frac{1}{\Theta(v+\beta)^2}. \tag{3}$$

Die Beziehung zwischen der in dieser Gleichung vorkommenden Temperaturfunction Θ und der oben angewandten

1) Siehe den ersten Aufsatz in diesem Bande p. 279.

Digitized by Google

Temperaturfunction ϑ wird besonders klar, wenn man beachtet, dass derjenige Werth, welchen Θ für die kritische Temperatur annimmt, und welcher mit Θ_c bezeichnet werden möge, dadurch zu bestimmen ist, dass man in der Gleichung (2) für ϑ den Werth 1 setzt. Daraus ergibt sich nämlich:

$$\Theta_c = \frac{8}{27\gamma}, \tag{4}$$

und infolge dessen kann man schreiben:

$$\vartheta = \frac{\Theta}{\Theta_c}. \tag{5}$$

Bei der Anwendung der Gleichung (1) auf den gesättigten Dampf wurde der Druck des gesättigten Dampfes mit P und der Bruch P/RT mit Π bezeichnet. Die Volumina des gesättigten Dampfes und der unter demselben Drucke stehenden Flüssigkeit wurden nach der sonst üblichen Weise mit s und σ bezeichnet, aber für die Differenzen $s - \alpha$ und $\sigma - \alpha$ noch die vereinfachten Zeichen W und w eingeführt. Um die Grössen Π, W, w in ihrer Abhängigkeit von ϑ zu bestimmen, wurden zunächst alle vier Grössen als Functionen der Grösse $\lambda = \log(W/w)$ ausgedrückt, und dann wurde zur Erleichterung der weiteren Rechnungen eine Tabelle hinzugefügt, aus welcher man für jeden Werth von ϑ den entsprechenden Werth von λ entnehmen kann. Ich sagte dabei, dass es nach der Berechnung der Tabelle für λ keine Schwierigkeit weiter habe, auch für Π, W und w eine ähnliche Tabelle zu berechnen, und diese erlaube ich mir nachstehend (auf p. 694) mitzutheilen.

Vorher ist jedoch noch eine Bemerkung zu machen. Die Werthe, welche die Grössen Π, W und w bei der kritischen Temperatur, bei der $\lambda = 0$ ist, annehmen, und welche mit Π_c, W_c und w_c bezeichnet werden mögen, ergeben sich aus den oben erwähnten in § 3 meines vorigen Aufsatzes enthaltenen Ausdrücken, wenn man noch die in § 4 enthaltenen Reihen berücksichtigt, folgendermassen:

$$\Pi_c = \frac{1}{8\gamma}; \quad W_c = 2\gamma; \quad w_c = 2\gamma. \tag{6}$$

Digitized by Google

$\vartheta = \frac{\Theta}{\Theta_c}$	$\frac{\Pi}{\Pi_c}$	Δ	$\frac{W}{W_c}$	Δ	$\frac{w}{w_c}$	Δ
0,20	0,0000059		672780		0,033767	
		67		355440		1947
0,21	0,0000126		317340		0,035714	
		123		156660		1978
0,22	0,0000249		160680		0,037692	
		213		74175		2008
0,23	0,0000462		86505		0,039700	
		352		37365		2040
0,24	0,0000814		49140		0,041740	
		553		19877		2072
0,25	0,0001367		29263		0,043812	
		834		11097		2106
0,26	0,0002201		18166		0,045918	
		1215		6464		2141
0,27	0,0003416		11702		0,048059	
		1715		3912,3		2176
0,28	0,0005131		7789,7		0,050235	
		2352		2449,8		2213
0,29	0,0007483		5339,9		0,052448	
		3144		1581,6		2253
0,30	0,0010627		3758,3		0,054701	
		4111		1049,7		2290
0,31	0,0014738		2708,6		0,056991	
		5264		714,0		2330
0,32	0,0020002		1994,6		0,059321	
		6619		497,2		2374
0,33	0,0026621		1497,4		0,061695	
		8187		353,2		2418
0,34	0,0034808		1144,2		0,064113	
		9972		255,79		2462
0,35	0,0044780		888,41		0,066575	
		11983		188,44		2508
0,36	0,0056763		699,97		0,069083	
		14224		141,07		2555
0,37	0,0070987		558,90		0,071638	
		16693		107,17		2607
0,38	0,0087680		451,73		0,074245	
		19380		82,49		2658
0,39	0,010706		369,24		0,076903	
		2230		64,30		2709
0,40	0,012936		304,94		$0,079612$	
		2543		50,69		2767
0,41	0,015479		254,25		$0,082379$	
		2877		40,41		2822
0,42	0,018356		213,84		$0,085201$	
		3233		32,54		2883
0,43	0,021589		181,30		$0,088084$	
		3604		26,43		2944
0,44	0,025193		154,87		$0,091028$	
		3994		21,65		3009
0,45	0,029187		133,22		$0,094037$	
		4402		17,88		3075
0,46	0,033589		115,34		$0,097112$	
		4824		14,89		3148
0,47	0,038413		100,45		0,10026	
		5267		12,497		321
0,48	0,043680		87,953		0,10347	
		5718		10,532		329
0,49	0,049398		77,421		0,10676	
		6179		8,945		337
0,50	0,055577		68,476		0,11013	
		6655		7,640		345
0,51	0,062232		60,836		0,11358	
		7140		6,561		354
0,52	0,069372		54,275		0,11712	
		7632		5,663		362
0,53	0,077004		48,612		0,12074	
		8135		4,914		371
0,54	0,085139		43,698		0,12445	
		8644		4,284		381
0,55	0,093783		39,414		0,12826	
		9157		3,750		391
0,56	0,10294		35,664		0,13217	
		967		3,295		402
0,57	0,11261		32,369		0,13619	
		1020		2,909		412
0,58	0,12281		29,460		0,14031	
		1072		2,576		425
0,59	0,13353		26,884		0,14456	
		1125		2,289		437
0,60	0,14478		24,595		0,14893	
		1179		2,046		447
0,61	0,15657		22,549		0,15340	
		1230		1,829		463
0,62	0,16887		20,720		0,15803	
		1284		1,642		476
0,63	0,18171		19,078		0,16279	
		1337		1,478		491
0,64	0,19508		17,700		0,16770	
		1391		1,335		507
0,65	0,20899		16,265		0,17277	
		1444		1,209		524
0,66	0,22343		15,056		0,17801	
		1494		1,098		540
0,67	0,23837		13,958		0,18341	
		1548		998		560
0,68	0,25385		12,960		0,18901	
		1600		911		578
0,69	0,26985		12,049		0,19479	
		1652		832		600
0,70	0,26837		11,217		0,20079	
		1703		763		623
0,71	0,30340		10,454		0,20702	

Digitized by Google

$\vartheta = \frac{\Theta}{\Theta_c}$	$\frac{\Pi}{\Pi_c}$	Δ	$\frac{W}{W_c}$	Δ	$\frac{w}{w_c}$	Δ
0,71	0,30340	1754	10,454	7007	0,20702	645
0,72	0,32094	1806	9,7533	6447	0,21347	672
0,73	0,33900	1855	9,1086	5946	0,22019	698
0,74	0,35755	1906	8,5140	5494	0,22717	728
0,75	0,37661	1956	7,9646	5085	0,23445	759
0,76	0,39617	2004	7,4561	4717	0,24204	793
0,77	0,41621	2051	6,9844	4377	0,24997	830
0,78	0,43672	2100	6,5467	4078	0,25827	870
0,79	0,45772	2147	6,1389	3801	0,26697	915
0,80	0,47919	2196	5,7588	3554	0,27612	961
0,81	0,50115	2242	5,4034	3323	0,28573	1014
0,82	0,52357	2285	5,0711	3115	0,29587	1072
0,83	0,54642	2333	4,7596	2927	0,30659	1138
0,84	0,56975	2377	4,4669	2755	0,31797	1207
0,85	0,59352	2422	4,1914	2597	0,33004	1289
0,86	0,61774	2463	3,9317	2452	0,34293	1382
0,87	0,64237	2508	3,6865	2324	0,35675	1485
0,88	0,66745	2552	3,4541	2208	0,37160	1604
0,89	0,69297	2592	3,2333	2102	0,38764	1744
0,90	0,71889	2634	3,0231	2005	0,40508	1914
0,91	0,74523	2677	2,8226	1926	0,42422	2106
0,92	0,77200	2713	2,6300	1850	0,44528	2360
0,93	0,79913	2755	2,4450	1793	0,46888	2664
0,94	0,82668	2793	2,2657	1751	0,49552	3066
0,95	0,85461	2833	2,0906	1730	0,52618	3607
0,96	0,88294	2870	1,9176	1740	0,56225	4394
0,97	0,91164	2909	1,7436	1801	0,60619	5684
0,98	0,94073	2945	1,5635	2008	0,66303	8239
0,99	0,97018	2982	1,3627	3627	0,74542	25458
1	1		1		1	

Diese drei Werthe kann man daher, ebenso wie den Werth Θ_c, als direct durch die Constante γ bestimmt betrachten, und demgemäss folgende Brüche bilden:

$$\frac{\Pi}{\Pi_c}, \quad \frac{W}{W_c} \text{ und } \frac{w}{w_c}.$$

Diese Brüche sind es, deren Werthe in der Tabelle (p. 694) neben den dazu gehörigen, stufenweise steigenden Werthen des mit ϑ bezeichneten Bruches Θ/Θ_c angeführt sind.

§ 2. In der vorstehenden Tabelle ist eine für alle Stoffe gleichmässig geltende Beziehung der Grössen Π, W und w zu einer noch unbestimmt gelassenen Temperaturfunction Θ dargestellt. Wie sich nun die Beziehung zwischen jenen Grössen und der Temperatur selbst gestaltet, ob und in

Digitized by Google

welchem Grade auch sie für verschiedene Stoffe übereinstimmt[1]), das hängt von dem Verhalten jener Temperaturfunction ab. Ich ging in meiner Untersuchung ursprünglich von der Voraussetzung aus, dass man die Temperaturfunction durch einen Ausdruck darstellen könne, welcher nur Eine von der Natur des Stoffes abhängige Constante enthalte, fand aber bei näherer Betrachtung, dass man in so einfacher Weise doch nicht zu einer genügenden Uebereinstimmung mit der Erfahrung gelangen kann. Nach vielfachen Vergleichungen ergab sich mir als geeignetste Form einer Gleichung zur Bestimmung des von uns mit ϑ bezeichneten Bruches Θ/Θ_c die folgende:

$$\frac{\Theta_c}{\Theta} = \frac{a}{T^n} - b, \tag{7}$$

worin a, b und n Constante sind, die für verschiedene Stoffe verschiedene Werthe haben.

Es handelt sich nun darum, diese Constanten für einzelne Stoffe zu bestimmen.

Was zunächst die Kohlensäure anbetrifft, so habe ich in der für sie speciell aufgestellten Formel[2]) der Temperaturfunction Θ eine sehr einfache Form gegeben, nämlich die, welche man aus der Gleichung (7) erhält, wenn man in ihr $b = 0$ und $n = 2$ setzt, wodurch sie übergeht in:

$$\frac{\Theta_c}{\Theta} = \frac{a}{T^2},$$

1) Zwei ältere über diese Beziehung aufgestellte Sätze habe ich schon vor langer Zeit besprochen (Pogg. Ann. **82.** p. 273. 1851, und Abhandlungensammlung **1.** p. 119. 1864). Nennt man nämlich die Temperaturen, welche bei verschiedenen Flüssigkeiten zu gleichen Dampfspannungen gehören, entsprechende Temperaturen, so sind nach Dalton die Differenzen zwischen entsprechenden Temperaturen gleich. Groshans dagegen hat eine Gleichung aufgestellt, (Pogg. Ann. **78.** p. 112. 1849), welche unter der Voraussetzung, dass die Temperaturen von $-273°$ C. an gezählt werden, aussagt, dass für irgend zwei Flüssigkeiten alle entsprechenden Temperaturen proportional seien. Von diesen beiden Sätzen weicht der zweite zwar nicht so weit von der Erfahrung ab, wie der erste, aber doch immer noch zu weit, um ihm die Bedeutung eines wirklichen physikalischen Gesetzes zugestehen zu können.

2) Clausius, Wied. Ann. **9.** p. 337. 1880.

Digitized by Google

wofür man auch schreiben kann:

$$\Theta = T^2 \text{ Const.}$$

Indessen habe ich schon bei der Veröffentlichung jener Formel hinzugefügt, dass ich versucht hätte, gewisse zwischen ihr und den Beobachtungen von Andrews noch bestehende Differenzen durch Anwendung einer complicirteren Temperaturfunction auszugleichen, dass ich davon aber wegen der Unsicherheit der betreffenden Beobachtungsresultate wieder Abstand genommen hätte.

Dasselbe, was ich damals von den vorhandenen Beobachtungsresultaten sagte, gilt auch jetzt noch. Insbesondere ist zu bemerken, dass die Andrews'schen Beobachtungen sich nur auf Temperaturen über 0° beziehen, während die Formel auch unter 0° bis zu dem bei −57° liegenden Gefrierpunkte der Kohlensäure gültig bleiben muss, und daher zur Bestimmung ihrer Constanten auch Beobachtungswerthe von ähnlichem Temperaturumfange erfordert. Nun besitzen wir zwar eine von Regnault veröffentlichte Spannungsreihe des gesättigten Kohlensäuredampfes[1]), welche sich, wenn auch nicht bis −57°, so doch bis −25° erstreckt, aber bei den Versuchen, mittelst deren Regnault diese Zahlen gefunden hat, scheinen erhebliche Fehlerquellen obgewaltet zu haben. Die von Regnault für Temperaturen über 0° angeführten Spannungen weichen von den von Andrews beobachteten[2]) beträchtlich ab, und ganz besonders auffällig ist es, dass Regnault bis zu Temperaturen über 42° die Spannungen des gesättigten Kohlensäuredampfes beobachtet haben will, während es jetzt nach den Versuchen von Andrews feststeht, dass es schon von 31° an gar keinen gesättigten Kohlensäuredampf mehr gibt, weil keine Condensation mehr stattfindet.

Unter diesen Umständen halte ich es für gerathen, für Kohlensäure vorläufig die oben erwähnte, von mir aufgestellte Formel als eine angenähert richtige beizubehalten, und die genauere Bestimmung der Constanten erst dann

1) Regnault, Relation des expér. etc. **2.** p. 625. 1862.
2) Andrews, Proc. of the Roy. Soc. **23.** p. 516. 1875.

Digitized by Google

vorzunehmen, wenn auch für Temperaturen unter 0° bis zum Gefrierpunkte der Kohlensäure zuverlässige Beobachtungsdata vorliegen.

§ 3. Ein Stoff, welcher zur Vergleichung der theoretisch bestimmten Dampfspannungen mit den beobachteten besonders geeignet ist, ist der Aether. Für diesen besitzen wir die von Regnault bestimmte Spannungsreihe[1]), welche von — 20° bis 120° reicht, und deren Zuverlässigkeit wohl nicht bezweifelt werden darf, und eine Spannungsreihe von Sajotschewsky[2]), welche von 100° bis zu der kritischen Temperatur 190° reicht.

Von diesen beobachteten Spannungen habe ich drei zur Bestimmung der in (7) vorkommenden Constanten angewandt und folgende Zahlen gefunden:

$$a = 2665; \quad b = 0{,}76786; \quad n = 1{,}19233.$$

Unter Anwendung dieser Zahlen kann man aus (7) für jeden Werth von T den entsprechenden Werth von Θ/Θ_c berechnen und dann den dazugehörigen Werth des Bruches Π/Π_c aus der Tabelle entnehmen. Aus diesem Bruche, welcher sich auch so schreiben lässt PT_c/P_cT, ergibt sich, da P_c und T_c bekannt sind, sofort der Werth von P. Auf diese Weise habe ich für eine in Absätzen von je 20° fortschreitende Reihe von Temperaturen die Spannungen berechnet und nachfolgend unter der Bezeichnung $P_{\text{ber.}}$ zusammengestellt. Zur Vergleichung habe ich unter $P_{\text{beob.}}$ die beobachteten Werthe hinzugefügt, und zwar unter 100° die von Regnault beobachteten, über 120° die von Sajotschewsky beobachteten und für 100° und 120° die aus den Angaben beider Beobachter genommenen Mittelwerthe.

t	−20°	0°	20°	40°	60°	80°
$P_{\text{ber.}}$	0,0881	0,2427	0,572	1,195	2,265	3,978
$P_{\text{beob.}}$	0,0907	0,2426	0,569	1,193	2,270	3,977
Δ	−0,0026	+0,0001	+0,003	+0,002	−0,005	+0,001

1) Regnault, Relation des expér. **2.** p. 393.
2) Sajotschewsky, Beibl. **3.** p. 741. 1879.

Digitized by Google

t	100°	120°	140°	160°	180°	190°
$P_{\text{ber.}}$	6,557	10,27	15,41	22,33	31,41	36,90
$P_{\text{beob.}}$	6,549	10,28	15,42	22,34	31,90	36,90
Δ	+0,008	−0,01	−0,01	−0,01	−0,49	0

Man sieht, dass die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Spannungen meistens eine fast vollommene ist. Nur bei 180° kommt eine Differenz von unzulässiger Grösse vor, welche im Vergleiche mit den übrigen Differenzen sehr auffällig ist. Diese ist aber unzweifelhaft vorzugsweise durch eine Ungenauigkeit des Beobachtungswerthes verursacht, was am deutlichsten daraus hervorgeht, dass Sajotschewky selbst mittelst einer aus den übrigen Beobachtungswerthen abgeleiteten empirischen Formel die Spannung bei 180° zu 31,56 statt 31,90 bestimmt hat, wodurch sich die Differenz mit dem aus unserer Tabelle abgeleiteten Werthe von 0,49 auf 0,15 reducirt.

Ebenso wie die Werthe von Π/Π_c ergeben sich aus unserer Tabelle auch die Werthe von W/W_c und w/w_c.

Um aus diesen Brüchen die Werthe von W und w abzuleiten, muss man W_c und w_c und somit, gemäss (6), die Constante γ kennen, zu deren Bestimmung wiederum die Constante R erforderlich ist. Die letztere erhält man auf folgende Weise. Die Grösse R ist ihrer Bedeutung nach dem specifischen Gewichte, welches die Stoffe im vollkommenen Gaszustande haben, umgekehrt proportional. Nun ist für atmosphärische Luft der Werth von R bekannt[1]), nämlich 29,27, und daraus folgt für Aether, wenn d das auf atm. Luft bezogene specifische Gewicht des Aetherdampfes im Zustande eines vollkommenen Gases bedeutet:

$$R = \frac{29{,}27}{d} \cdot \tag{8}$$

Es fragt sich nun, welches specifische Gewicht man dem Aetherdampfe im vollkommenen Gaszustande zuzuschreiben hat. Als solches kann man, wie ich glaube, dasjenige an-

1) S. Clausius Mechanische Wärmetheorie I. S. 55

Digitized by Google

nehmen, welches man erhält, wenn man nach der für Aether geltenden chemischen Formel $C_4H_{10}O$ voraussetzt, dass 1 Vol. Sauerstoff und 10 Vol. Wasserstoff mit der entsprechenden Menge Kohlenstoff 2 Vol. Aetherdampf geben, nämlich das specifische Gewicht 2,5604. Unter Anwendung dieser Zahl für d ergiebt sich aus der vorigen Gleichung:

$$R = 11{,}4318.$$

Dieser Werth bezieht sich auf ein Kilogramm des betrachteten Stoffes, also im vorliegenden Falle des Aethers, und es gilt in ihm als Volumeneinheit ein Cubikmeter und als Druckeinheit der Druck, welchen ein über die Fläche von einem Quadratmeter verbreitetes Gewicht von einem Kilogramm ausübt. Diese Einheiten wollen wir auch bei der Bestimmung der anderen Constanten und der Grössen s und σ beibehalten.

Um γ zu bestimmen, können wir, gemäss (6), setzen:

$$\gamma = \frac{1}{8\,\Pi_c} = \frac{RT_c}{8\,P_c}, \tag{9}$$

und hieraus ergiebt sich, wenn wir unter Anwendung der von Sajotschewsky für die kritische Temperatur und den kritischen Druck gefundenen Werthe setzen: $T_c = 273 + 190 = 463$ und $P_c = 36{,}9 \cdot 10333$, und für R den vorher bestimmten Werth anwenden:

$$\gamma = 0{,}001\,7352.$$

Wenn man nun mit Hülfe des durch 2γ dargestellten Werthes von W_c und w_c aus den oben erwähnten Brüchen W/W_c und w/w_c die Grössen W und w gewonnen hat, und von ihnen zu den mit s und σ bezeichneten Volumen des dampfförmigen und flüssigen Aethers gelangen will, so muss man dazu noch die Constante α kennen, da $s = W + \alpha$ und $\sigma = w + \alpha$ ist. Zur Bestimmung von α wendet man am besten irgend ein beobachtetes Flüssigkeitsvolumen an, von welchem man den für dieselbe Temperatur berechneten Werth von w abzuziehen hat. Für 0° hat der flüssige Aether nach Kopp das specifische Gewicht 0,736 58, woraus man, wenn man noch berücksichtigt, dass das Volumen σ sich nicht auf den Druck von 1 Atm., sondern auf den Druck von 0,2426

Digitized by Google

Atm. bezieht, erhält $\sigma = 0{,}001\,357\,8$. Ebenso erhält man für 20° nach Kopp $\sigma = 0{,}001\,400\,1$. Wenn man mit Hülfe dieser Grössen α bestimmt und aus beiden nahe übereinstimmenden Werthen das Mittel nimmt, so findet man

$$\alpha = 0{,}001\,087\,6.$$

Es möge hier gleich noch hinzugefügt werden, dass sich nach der Bestimmung von γ und α sofort auch der Werth von β ergiebt, da $\beta = \gamma - \alpha$ ist. Es kommt nämlich:

$$\beta = 0{,}000\,647\,6.$$

Unter Anwendung der gefundenen Werthe der Constanten können wir nun aus den Brüchen W/W_c und w/w_c die Grössen s und σ berechnen, und erhalten für die oben betrachtete Reihe von Temperaturen folgende Werthe.

t	−20°	0°	20°	40°	60°	80°
s	3,182	1,238	0,5562	0,2793	0,1524	0,08883
σ	0,001318	0,001356	0,001402	0,001455	0,001520	0,001600

t	100°	120°	140°	160°	180°	190°
s	0,05417	0,03408	0,02175	0,01373	0,008016	0,004558
σ	0,001702	0,001837	0,002030	0,002335	0,002982	0,004558

Schliesslich möge hier noch die Form, welche die allgemeine Gleichung (3) nach der Bestimmung von Θ annimmt, hinzugefügt werden. Gemäss (7) und (4) hat man zu setzen:

$$\frac{1}{\Theta} = \frac{1}{\Theta_c}\left(aT^{-n} - b\right) = \frac{27\gamma}{8}\left(aT^{-n} - b\right).$$

Hierfür kann man unter Einführung neuer Constanten kürzer schreiben.

$$\frac{1}{\Theta} = AT^{-n} - B \tag{10}$$

und dadurch geht (3) über in

$$\frac{p}{RT} = \frac{1}{v - \alpha} - \frac{AT^{-n} - B}{(v + \beta)^2}. \tag{11}$$

Die für Aether geltenden Werthe der Constanten A und B ergeben sich aus den oben für a, b und γ angeführten Werthen folgendermassen:

$$A = 15{,}607; \quad B = 0{,}0044968.$$

Digitized by Google

§ 4. Die Stoffe, bei denen man die Beobachtung der Dampfspannungen noch nicht bis zur kritischen Temperatur hat ausdehnen können, bieten für die Bestimmung der in der Gleichung (7) vorkommenden Constanten a, b und n Schwierigkeiten dar, die um so grösser sind, je weiter die höchste Beobachtungstemperatur noch von der kritischen Temperatur entfernt ist. Ist nämlich dieser Temperaturabstand sehr gross, so können Aenderungen der Constanten, welche in dem Temperaturintervall, für welches Beobachtungen vorliegen, nur geringe Unterschiede der berechneten Dampfspannungen verursachen, doch für die berechnete kritische Temperatur und den ihr entsprechenden Druck einen beträchtlichen Unterschied zur Folge haben.

Zu diesen Stoffen gehört das Wasser. Ich habe versucht, aus den Regnault'schen Spannungsbeobachtungen, welche bis etwas über 220° reichen, die wahrscheinlichsten Werthe der Constanten abzuleiten, und bin nach vielfachen Vergleichungen zu folgenden Zahlen gelangt:

$$a = 5210; \qquad b = 0{,}85; \qquad n = 1{,}24.$$

Mit Hülfe dieser Zahlen und unter der Voraussetzung, dass für die Temperatur von 100° die Dampfspannung eine Atmosphäre beträgt, habe ich, wie beim Aether, für eine in Absätzen von je 20° fortschreitende Reihe von Temperaturen die Dampfspannungen aus unserer Tabelle abgeleitet und die nachstehenden Werthe gefunden. Soweit die Beobachtungswerthe reichen, habe ich auch sie zur Vergleichung hinzugefügt, und zwar habe ich dazu diejenigen Werthe gewählt, welche Regnault direct aus den von ihm construirten Curven entnommen hat, und welche er als das unmittelbarste Ergebniss seiner Beobachtungen betrachtet. Wo er zwei aus verschiedene Curven erhaltene Werthe anführt, habe ich deren Mittel genommen. Unter den beobachteten Spannungen stehen die Differenzen mit den berechneten Spannungen. Ausserdem habe ich in dieser Tabelle auch gleich die berechneten Werthe von s angeführt, von denen weiter unten die Rede sein wird.

Digitized by Google

t	0°	20°	40°	60°	80°	100°
$P_{ber.}$	0,00574	0,02248	0,07183	0,1956	0,4665	1
$P_{beob.}$	0,00605	0,02288	0,07225	0,1958	0,4666	1
Δ	0,00031	0,00040	0,00042	0,0002	0,0001	0
s	216,6	59,30	19,81	7,725	3,422	1,677

t	120°	140°	160°	180°	200°	220°
$P_{ber.}$	1,962	3,571	6,106	9,907	15,37	22,97
$P_{beob.}$	1,960	3,569	6,118	9,922	15,35	22,88
Δ	−0,002	−0,002	0,012	0,015	− 0,02	− 0,09
s	0,8927	0,5085	0,3060	0,1924	0,1253	0,08371

t	240°	260°	280°	300°	320°	332,32°
$P_{ber.}$	33,23	46,73	64,15	86,27	113,9	134,1
s	0,05700	0,03912	0,02680	0,01796	0,01111	0,005892

Die Zusammenstellung der berechneten und beobachteten Spannungen zeigt in dem ganzen Temperaturintervall von 0° bis 220° eine sehr befriedigende Uebereinstimmung, und danach darf man es wohl als wahrscheinlich annehmen, dass auch die für die höheren Temperaturen berechneten Spannungswerthe, sowie die berechnete kritische Temperatur 332,32° und der ihr entsprechende Druck von 134 Atmosphären nicht zu weit von der Wahrheit abweichen.

Was nun die übrigen in den Formeln vorkommenden Constanten anbetrifft, so erhält man für R, gemäss der Gleichung (8), wenn man darin für d den Werth 0,6221 setzt, welcher aus den für die spec. Gewichte von Wasserstoff und Sauerstoff von Regnault gefundenen Werthen hervorgeht:

$$R = 47{,}05.$$

Daraus ergibt sich weiter, gemäss (9), wenn man für T_c und P_c die oben gefundenen Werthe anwendet:

$$\gamma = 0{,}002\,569.$$

Um α zu bestimmen, muss man von einem beobachteten Volumen des flüssigen Wassers den für dieselbe Temperatur berechneten Werth von w abziehen. Nun zeigt aber das

Digitized by Google

flüssige Wasser, wenn man es von 0° an erwärmt, die bekannte eigenthümliche Erscheinung, dass es sich anfangs zusammenzieht und erst über 4° ausdehnt, und dass auch dann noch, innerhalb eines beträchtlichen Temperaturintervalls, der Ausdehnungscoëfficient viel veränderlicher ist, als bei anderen Flüssigkeiten. Diese Erscheinung, welche unzweifelhaft mit denjenigen Molecularkräften zusammenhängt, die beim Gefrieren des Wassers als Krystallisationskräfte wirken, wird durch unsere zur Bestimmung von w dienende Gleichung nicht mit ausgedrückt, weil bei ihrer Aufstellung diese Art von Kräften nicht mit berücksichtigt ist. Hierdurch entsteht nun für die Bestimmung von α eine Unsicherheit, indem man je nach der Temperatur, auf welche das zur Bestimmung angewandte Wasservolumen sich bezieht, verschiedene Werthe von α erhält. Wendet man das bei 20° beobachtete Wasservolumen an, so kommt.

$$\alpha = 0{,}000\,754,$$

und wenn man diese Zahl von der oben für γ angeführten Zahl abzieht, so erhält man:

$$\beta = 0{,}001\,815.$$

Auf die berechneten Werthe des Dampfvolumens s hat die in Bezug auf die Constante α stattfindende Unsicherheit nur einen sehr geringen Einfluss, da die ganze Grösse von α gegen das Dampfvolumen bei allen Temperaturen, die der kritischen Temperatur nicht zu nahe liegen, sehr klein ist. Die für die oben betrachtete Reihe von Temperaturen berechneten Werthe von s sind, wie schon erwähnt, der letzten Tabelle mit angefügt. Sie stellen das Volumen eines Kilogramm Dampf in Cubikmetern dar.

Giebt man endlich noch der den Druck p bestimmenden Gleichung die unter (11) angeführte Form:

$$\frac{p}{RT} = \frac{1}{v-\alpha} - \frac{AT^{-n} - B}{(v+\beta)^2},$$

so haben die hierin vorkommenden Constanten A und B für Wasser folgende Werthe:

$$A = 45{,}17; \qquad B = 0{,}00\,737.$$

Digitized by Google

X. *Ueber eine Gleichung, welcher die lebendige Kraft schwingender Bewegungen genügt; von S. Oppenheim.*

In seinem Buche „Leçons sur les coordonnées curvilignes et leurs diverses applications“ beweist Lamé den Satz[1]), wonach, wenn v das Potential der Gravitation, T die lebendige Kraft der durch dasselbe erzeugten Bewegung ist, ebenso wie

$$\Delta_2 V = 0; \quad \text{auch } \Delta_2 T = 0$$

ist. Er selbst bemerkt hierzu: „ . . . résultat qui s'accorde singulièrement avec les nouvelles idées sur la puissance dynamique de la chaleur.“

Wir wollen im Nachfolgenden eine analoge Gleichung für die lebendige Kraft ableiten, und zwar für eine Bewegung, welche durch das Potential:

$$P = -\frac{\lambda}{2}\int d\tau \Big[\Big(\frac{\partial\xi}{\partial x}\Big)^2 + \Big(\frac{\partial\xi}{\partial y}\Big)^2 + \Big(\frac{\partial\xi}{\partial g}\Big)^2 + \Big(\frac{\partial\eta}{\partial x}\Big)^2 + \Big(\frac{\partial\eta}{\partial y}\Big)^2 + \Big(\frac{\partial\eta}{\partial z}\Big)^2 + \Big(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\Big)^2 + \Big(\frac{\partial\zeta}{\partial y}\Big)^2 + \Big(\frac{\partial\zeta}{\partial z}\Big)^2\Big],$$

charakterisirt ist. Die Integration ist über das Volumen des Körpers ausgedehnt. Die lebendige Kraft sei:

$$T = \int d\tau \frac{\lambda}{2}\Big[\dot\xi^2 + \dot\eta^2 + \dot\zeta^2\Big],$$

wenn wir der Kürze halber $(d\xi/dt) = \dot\xi$ u. s. w. schreiben. Das Princip der Erhaltung der Energie liefert die Gleichung $E = T + P$, und dieselbe nach t differenzirt:

$$\frac{dT}{dt} + \frac{\partial P}{\partial t} = \frac{dE}{dt} = \Theta, \text{ d. h.}$$

$$\int d\tau \Big\{\mu(\dot\xi\ddot\xi + \dot\eta\ddot\eta + \dot\zeta\ddot\zeta) - \lambda\Big(\frac{\partial\xi}{\partial x}\cdot\frac{\partial\dot\xi}{\partial x} + \frac{\partial\xi}{\partial y}\cdot\frac{\partial\dot\xi}{\partial y} + \frac{\partial\xi}{\partial z}\cdot\frac{\partial\dot\xi}{\partial z} + \frac{\partial\eta}{\partial x}\cdot\frac{\partial\dot\eta}{\partial x} + \frac{\partial\eta}{\partial y}\cdot\frac{\partial\dot\eta}{\partial y} + \frac{\partial\eta}{\partial z}\cdot\frac{\partial\dot\eta}{\partial z} + \frac{\partial\zeta}{\partial x}\cdot\frac{\partial\dot\zeta}{\partial x} + \frac{\partial\zeta}{\partial y}\cdot\frac{\partial\dot\zeta}{\partial y} + \frac{\partial\zeta}{\partial z}\cdot\frac{\partial\dot\zeta}{\partial z}\Big)\Big\} = 0.$$

1) Siehe § 93 p. 169: Travail de l'attraction.

Digitized by Google

Statt nun, wie gewöhnlich geschieht, den zweiten Theil dieser Gleichung nach dem Green'schen Satze zu behandeln, wollen wir hier folgende Annahmen machen:

$$(1)\qquad \begin{cases} \frac{\partial \xi}{\partial x} = \pm \frac{\alpha}{k} \cdot \dot{\xi} & \frac{\partial \xi}{\partial y} = \pm \frac{\beta}{k} \cdot \dot{\xi} & \frac{\partial \xi}{\partial z} = \pm \frac{\gamma}{k} \dot{\xi} \\ \frac{\partial \eta}{\partial x} = \pm \frac{\alpha}{k} \dot{\eta} & \frac{\partial \eta}{\partial y} = \pm \frac{\beta}{k} \dot{\eta} & \frac{\partial \eta}{\partial z} = \pm \frac{\gamma}{k} \dot{\eta} \\ \frac{\partial \zeta}{\partial x} = \pm \frac{\alpha}{k} \dot{\zeta} & \frac{\partial \zeta}{\partial y} = \pm \frac{\beta}{k} \dot{\zeta} & \frac{\partial \zeta}{\partial z} = \pm \frac{\gamma}{k} \dot{\zeta} . \end{cases}$$

Dadurch wird:

$$\frac{\partial \dot{\xi}}{\partial x} = \pm \frac{k}{\alpha} \cdot \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} \text{ und } \frac{\partial \xi}{\partial x} \cdot \frac{\partial \dot{\xi}}{\partial x} = \dot{\xi} \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2}$$

und ebenso die anderen Grössen, sodass die Gleichung jetzt die Form erhält:

$$\int d\tau \left\{ \dot{\xi} (\mu \ddot{\xi} - \lambda \Delta_2 \xi) + \dot{\eta} (\mu \ddot{\eta} - \lambda \Delta_2 \eta) + \dot{\zeta} (\mu \ddot{\zeta} - \lambda \Delta_2 \zeta) \right\} = \Theta$$

und somit, da die $\dot{\xi}\ \dot{\eta}\ \dot{\zeta}$ als voneinander unabhängig betrachtet werden müssen, die drei Gleichungen liefert:

$$(2)\qquad \mu \ddot{\xi} - \lambda \Delta_2 \xi = 0;\ \mu \ddot{\eta} - \lambda \Delta_2 \eta = 0;\ \mu \ddot{\zeta} - \lambda \Delta_2 \zeta = 0,$$

welche die bekannten Differentialgleichungen für die transversalen Schwingungen sind.

Was die Bedingungsgleichungen (1) anlangt, so können wir die physikalische Bedeutung derselben in folgender Weise interpretiren.

Betrachten wir nämlich die Verschiebungscomponenten $\xi\ \eta\ \zeta$ als Functionen der $x\ y\ z\ t$, bezeichnen mit $x_0\ y_0\ z_0\ t_0$ einander entsprechende Anfangswerthe von $x\ y\ z\ t$, so ist nach dem Taylor'schen Satze:

$$\xi = \xi_0 + \left[(x-x_0) \left(\frac{\partial \xi}{\partial x}\right)_0 + (y-y_0) \left(\frac{\partial \xi}{\partial y}\right)_0 + (z-z_0) \frac{\partial \xi}{\partial z} + (t-t_0) \left(\frac{\partial \xi}{\partial t}\right)_0 \right] + \cdots$$

und mit Rücksicht auf diese Gleichungen (1):

$$\xi = \xi_0 + \frac{(\dot{\xi})_0}{k} \left[\pm \alpha (x-x_0) \pm \beta (y-y_0) \pm \gamma (z-z_0) + k(t-t_0) \right] + \cdots$$

und analog η und ζ, d. h. die Bedingungsgleichungen (1) drücken aus, dass die $\xi\ \eta\ \zeta$ Functionen sind, deren Argument:

$$\pm \alpha (x - x_0) \pm \beta (y - y_0) \pm \gamma (z - z_0) + k (t - t_0).^1)$$

1) Mit anderen Worten: Die Gl.: $\mu \ddot{\xi} - \lambda \Delta_2 \xi = 0$ zerfällt in die 3 Gl.: $(\partial \dot{\xi} / \partial k) = \pm (\alpha / k) \dot{\xi}$, $(\partial \dot{\zeta} / \partial y) = \pm (\beta / k) \dot{\xi}$, $(\partial \dot{\xi} / \partial z) = \pm (\gamma / u) \dot{\xi}$. Ueber eine

Digitized by Google

Die Gleichungen (2) liefern hierzu noch die Bedingung:

$$\mu k^2 - \lambda(\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2) = \Theta.$$

Aus den Gleichungen (1) in Verbindung mit (2) rnsultirt nun die abzuleitende Relation für die lebendige Kraft.

Es ist nämlich:

$$\text{aus } \pm \frac{\alpha}{\mu}\dot{\xi} = \frac{\partial \xi}{\partial x}, \quad \pm \frac{\alpha}{k}\ddot{\xi} = \frac{\partial \dot{\xi}}{\partial x} \quad \text{und} \quad \frac{\alpha^2}{k^2}(\ddot{\xi})^2 = \left(\frac{\partial \dot{\xi}}{\partial x}\right)^2.$$

$$\text{mithin:} \quad \frac{\alpha^2+\beta^2+\gamma^2}{k^2}(\ddot{\xi})^2 = \left(\frac{\partial \dot{\xi}}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \dot{\xi}}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \dot{\xi}}{\partial x}\right)^2,$$

$$\text{oder:} \quad \mu\ddot{\xi}^2 = \lambda\left[\left(\frac{\partial \dot{\xi}}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \dot{\xi}}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \dot{\xi}}{\partial z}\right)^2\right];$$

ferner ist:

$$\mu\ddot{\xi} = \lambda \Delta_2 \xi; \quad \mu\ddot{\xi} = \lambda \Delta_2 \dot{\xi} \quad \text{und} \quad \mu\dot{\xi}\cdot\ddot{\xi} = \lambda\dot{\xi}\Delta_2\dot{\xi},$$

und die beiden Gleichungen addirt:

$$\mu(\ddot{\xi}^2 + \dot{\xi}\ddot{\xi}) = \lambda\left[\dot{\xi}\Delta_2\dot{\xi} + \left[\left(\frac{\partial \dot{\xi}}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \dot{\xi}}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \dot{\xi}}{\partial z}\right)^2\right]\right],$$

$$\text{d. h.:} \quad \frac{d^2}{dt^2}\left[\frac{\mu}{2}\dot{\xi}^2\right] = \Delta_2\left[\frac{\lambda}{2}\dot{\xi}^2\right] = \frac{\lambda}{\mu}\Delta_2\left(\frac{\mu}{2}\dot{\xi}^2\right).$$

Indem nun ähnliche Gleichungen für $\dot{\eta}^2$ und $\dot{\zeta}^2$ gelten, ergibt die Addition und nachfolgende Integration über den Raum des betrachteten Körpers:

$$\mu\frac{d^2T}{dt^2} - \lambda\Delta_2 T = 0.$$

In analoger Weise kann auch die Glnichung:

$$\mu\frac{\partial^2 P}{\partial t^2} - \lambda\Delta_2 P = 0.$$

abgeleitet werden.

Ueber eine Verallgemeinerung dieser Gleichungen für den Fall gewisser erzwungener Schwingungen, ferner für den Fall von Schwingungen mit einem Geschwindigkeitspotential sowie eine Anwendung dieser Gleichungen auf die Theorie der Wärmeleitung wollen wir in einer nächsten Abhandlung berichten.

---

dieser Theilung analoge siehe B. Strutt-Rayleigh, Akustik, **2.** § 245 und Earnshaw, Phil. Trans. 1860.

Digitized by Google

XI. *Electrische Einheiten nach den Beschlüssen des internationalen Congresses der Electriker zu Paris 1881.*

1) Als Grundeinheiten der electrischen Maasse gelten das Centimeter, die Masse eines Grammes und die Secunde. (C. G. S.)

2) Die bis jetzt angewandten Einheiten, das Ohm und Volt, behalten ihre gegenwärtigen Bedeutungen: 10^9 für ersteres und 10^8 für letzteres.

3) Die Widerstandseinheit Ohm wird dargestellt durch eine Quecksilbersäule von 1 qmm Durchschnitt bei 0^0 C.

4) Eine internationale Commission soll beauftragt werden, durch neue Versuche die Länge der Quecksilbersäule von 1 qmm Durchschnitt bei 0^0 C. zu bestimmen, welche den Werth Ohm repräsentirt.

5) Man nennt Ampère die Stromintensität, welche ein Volt in einem Ohm hervorruft.

6) Man bezeichnet als Coulomb die Electricitätsmenge, welche durch ein Ampère in einer Secunde geliefert wird.

7) Man definirt als Farad die Capacität, welche durch die Bedingung charakterisirt ist, dass ein Coulomb in einem Farad ein Volt gibt.

Berichtigungen.

In meiner Dissertation[1]) Wied. Ann. **6.** p. 86, über die experimentelle Bestimmung von Lichtgeschwindigkeiten in Krystallen finden sich einige Versehen, auf welche Hr. Hollefreund in Göttingen die Freundlichkeit hatte, mich aufmerksam zu machen:

p. 107 Z. 8 v. o. muss es heissen „$2\,V = 76{,}89^0$“
p. 103 Z. 3 v. u. „$0{,}65833 = a$“.

W. Kohlrausch.

Bd. XII. (Goldstein) p. 249 Z. 9 v. u. lies „den p. 109 gegebenen“.

Bd. XIII. (v. Wroblewski) p. 615 Z. 21 v. o. lies „Contraction“ statt „Concentration“.

p. 617 Z. 5 v. u. lies „negativen Logarithmus von $\cos^2 q$“ statt „$\cos^2 q$“.

Bd. XIV. (Lorberg). Dem Ende von § 1 ist Folgendes anzufügen:

„Uebrigens bemerke ich, dass die im folgenden Paragraphen gegebene Lösung des Problems sich nicht wesentlich ändert, wenn man die Constante k/q der Poisson'schen Gl. (1), statt sie $= 0$ zu setzen, als unbestimmte Constante beibehält.“

Digitized by Google

Namenregister zum Jahrgang 1881.

A.

Auerbach, F., Magnetische Nachwirkung **14**, 308.

B.

Barus, C. s. Strouhal.
Beetz, W., Elasticität und electrisches Leitungsvermögen der Kohle **12**, 65. — Natur der galvanischen Polarisation **12**, 290. 474.
Bessel-Hagen, E., Neue Töpler'sche Quecksilberluftpumpe **12**, 425.
Boltzmann, L., Specifische Wärme des Chlors etc. **13**, 544.
Budde, E., Taucherglocke **12**, 208. — Clausius'sches Gesetz und Bewegung der Erde im Raume, II **12**, 644.

C.

Chappuis, P., Absorption der Kohlensäure durch Holzkohle **12**, 161.
Christiansen, C., Wärmeleitung **14**, 23.
Clausius, R., Electrodynamik **12**, 639. — Bestimmung des Dampfdruckes und der Volumina des Dampfes und der Flüssigkeit **14**, 279. 692.
Cohn, E., Widerstand polarisirter Zellen **13**, 665.
Congress der Electriker. Electrische Einheiten **14**, 692.

D.

Dietrich, W., Intensitäten der beiden Natriumlinien **12**, 519.
Dorn, E., Absolute Grösse der Gasmolecüle **13**, 378.

E.

Edlund, E., Depolarisator **12**, 149.
Erhard, Th., Glasplattensäule **12**, 655. — Electrische Eigenschaften des Indiums **14**, 504.
Exner, F., Natur der galvanischen Polarisation **12**, 280.

F.

Feussner, W., Interferenzerscheinungen dünner Blättchen **14**, 545.
Fröhlich, J., Clausius' Gesetz und die Bewegung der Erde im Raume **12**, 121. — Modification des Lichtes durch Reflexion an engen Metallgittern **13**, 133.
Fromme, C., Electromotorische Kraft galvanischer Combinationen **12**, 399. — Wirkungen der magnetischen Coërcitivkraft **13**, 318. — Maximum des temporären Magnetismus **13**, 695.

G.

Goldstein, E., Electrische Lichterscheinung in Gasen **12**, 90. — Entladung der Electricität in verdünnten Gasen **12**, 249.
Graetz, L., Wärmeleitungsfähigkeit von Gasen **14**, 232, 541.
Grunmach, L., Electromagnetische Drehung der Polarisationsebene der strahlenden Wärme **14**, 85.

H.

Hallock, W., Lichtgeschwindigkeit in verschiedenen Quarzflächen **12**, 147.

Digitized by Google

Hankel, W., Electricität in hemimorphen Krystallen durch Aenderung des Druckes in der Richtung der unsymmetrisch ausgebildeten Axen **13**, 640.
Hansemann, G., s. Kirchhoff.
Hellmann, H., Electrische Entladungen **14**, 543.
Helm, G., Vermittelung der Fernewirkungen durch den Aether **14**, 149.
Helmholtz, H., Auf das Innere magnetisch oder dielectrisch polarisirter Körper wirkende Kräfte **13**, 385. — Electrodynamische Wage **14**, 52.
Hertz, H. R., Vertheilung der Electricität auf der Oberfläche bewegter Leiter **13**, 266. — Kinetische Energie der bewegten Electricität **14**, 581.
Herwig, H., Capacität von Condensatoren mit starrem Isolator **13**, 164.
Holtz, W., Erscheinungen an Flammen **12**, 661. — Künstlich geformter, polarunterschiedlich sich richtender und polarunterschiedlich angezogener Körper **12**, 477. — Eindringen der Electricität **13**, 207. — Influenzmaschinen **13**, 623.
Hoorweg, J. L., Thermische Theorie des galvanischen Stromes **12**, 75.

J.

v. Jolly, Ph., Anwendung der Wage auf Probleme der Gravitation **14**, 331.
Julius, V. A., Volta'sche Fundamentalversuche **13**, 276. S. auch Korteweg.

K.

Kayser, H., Verdichtung von Gasen an Oberflächen in ihrer Abhängigkeit von Druck und Temperatur **12**, 526. **14**, 450.
Kerber, A., Höhe der Erdatmosphäre **14**, 117.
Ketteler, E., Dispersionsgesetz auf durchsichtige, halbdurchsichtige und undurchsichtige Mittel **12**, 363. — Refraction und Absorption des Lichtes **12**, 481.
Kirchhoff, G. u. G. Hansemann, Leitungsfähigkeiten der Metalle für Wärme und Electricität **13**, 406.
Kittler, E., Spannungsdifferenz zwischen sich berührenden Flüssigkeiten **12**, 572.
Klang, H., Elasticitätsconstanten des Flussspathes **12**, 321.
Klocke, Fr., s. K. R. Koch.
Koch, S., Reibungsconstante des Quecksilbers **14**, 1.
Koch, K. R., und Fr. Klocke, Bewegung der Gletscher **14**, 509.
Koenig, R., Stösse und Stosstöne bei harmonischen Intervallen **12**, 335. — Stosstöneapparat für Vorlesungsversuche **12**, 350. — Luftschwingungen in Orgelpfeifen **13**, 569. — Klangfarbe **14**, 369.
Kohlrausch, W., Töne beim Durchströmen von Gasen durch Spalten **13**, 545.
Koláček, F., Theorie der Resonanz **12**, 353.
Konowalow, D., Dampfspannung von gemischten Flüssigkeiten **14**, 34, 219.
Korteweg, D. J., Einfluss der räumlichen Ausdehnung der Molecüle auf den Druck eines Gases **12**, 136.
Korteweg, D. J., und V. A. Julius, Electrische Ausdehnung bei Glas und Kautschuk **12**, 647.
Kundt, A., Einfluss des Druckes auf die Oberflächenspannung der Flüssigkeiten **12**, 538. — Doppelbrechung des Lichtes in bewegten reibenden Flüssigkeiten **13**, 110.
Kuschel, J., Ueberführungszahlen der Jonen für Lithium- und Kohlensäureverbindungen **13**, 289.

L.

v. Lang, V., Dispersion des Aragonits **14**, 571.
Lecher, E., Absorption der Sonnenstrahlung durch die Kohlensäure unserer Atmosphäre **12**, 466.
Lecher, E., und J. Pernter, Absorption dunkler Wärmestrahlen in Gasen und Dämpfen **12**, 180.
Lehmann, O., Krystallanalyse **13**, 506.

Digitized by Google

Lippich, F., Spectra gasförmiger Körper **12**, 380.
Lohse, O., Glüherscheinungen an Metallelectroden innerhalb einer Wasserstoffatmosphäre von verschiedenem Drucke **12**, 109.
Lommel, E., Polarisationsapparat aus Magnesiumplatincyanür **13**, 347. — Dispersionsgesetz **13**, 353. — Drehung der Polarisationsebene **14**, 523.
Lorberg, H., Electrische Elementargesetze **12**, 115. — Wärmeleitung **14**, 291, 426.
Lorentz, H. A., Virial in der kinetischen Gastheorie **12**, 127, 660.
Lorenz, L., Leitungsvermögen der Metalle für Wärme und Electricität **13**, 422, 582.
Lubarsch, O., Fluorescenz **14**, 575.

M.

Maschke, H., Akustischer Apparat **14**, 204.
Meyer, L., und O. Schumann, Transpiration von Dämpfen **13**, 1.
Moser, J., Electrolytische Ueberführung und Verdampfung und Condensation **14**, 62.
Müller-Erzbach, W., Contraction und Wärme bei Bildung von Haloidsalzen **13**, 522.
Muraoka, H., Galvanisches Verhalten der Kohle **13**, 307.

N.

Neesen, F., Quecksilberluftpumpe **13**, 383.
Nies, F., und A. Winkelmann, Volumenänderungen einiger Metalle beim Schmelzen **13**, 43.

O.

Oberbeck, A., Schallstärke **13**, 222.
Oppenheim, S., **14**. 705.

P.

Paalzow, A., Volumenometer **13**, 332. **14**. 176.
Paalzow, A., und H. W. Vogel, Sauerstoffspectrum **13**, 336.
Pernter, J., s. Lecher.
Planck, M., Sättigungsgesetz **13**, 535.
Pulfrich, C., Absorption des Lichtes in isotropen und anisotropen Medien **14**, 177.

R.

v. Reis, M. A., specifische Wärme flüssiger organischer Verbindungen **13**, 447.
Reitlinger, E., und A. v. Urbanitzky, Geissler'sche Röhren **13**, 670.
Reitlinger E., und F. Wächter, Electrische Ringfiguren und deren Formveränderung durch den Magnet **12**, 590. — Disgregation der Electroden und Lichtenberg'sche Figuren **14**, 591.
Riecke, E., Bewegung eines electrischen Theilchens im magnetischen Felde und negatives Glimmlicht **13**, 191. — Vom Erdmagnetismus auf einen drehbaren linearen Stromleiter ausgeübte Kraft **13**, 194. — Von einer Influenzmaschine zweiter Art gelieferte Electricitätsmenge **13**, 255. — Inducirter Magnetismus **13**, 465.
Riess, P., Influenzmaschine **13**, 543.
Ritter, A., Höhe der Atmosphäre und Constitution gasförmiger Weltkörper **12**, 445. **13**, 360. **14**, 610.
Röntgen, W. C., Töne durch intermittirende Bestrahlung eines Gases **12**, 155.

S.

Schellbach, K. H., Minimum der Ablenkung im Prisma **14**, 367.
Schering, K., Horizontale erdmagnetische Kraft für Göttingen i. J. 1880 **13**, 328.
Schoop, P., Aenderung der Dampfdichte einiger Ester mit Druck und Temperatur **12**, 550.
Schröder, H., Volumenconstitution flüssiger Verbindungen **14**, 656.
Schuller, A., Quecksilberluftpumpe **13**, 528. — Bildungswärme des Wassers **14**, 226.
Schulze-Berge, F., Electricitätserregung beim Contact von Metallen und Gasen **12**, 293. — Theorie des Volta'schen Fundamentalversuches **12**, 319.
Schumann, O., Dampfspannung homologer Ester **12**, 40. s. Meyer.

Digitized by Google

Siemens, W., Dynamoelectrische Maschine **14**, 469. — Theorie des Electromagnetismus **14**, 635.
Slotte, K. F., Reibung der Lösungen einiger Chromate **14**, 13.
Sohncke, L., Newton'sche Ringe **13**, 139.
Sohncke, L., und A. Wangerin Newton'sche Ringe **12**, 1. 201.
Sprung, A., Bahnlinien eines freien Theilchens auf der rotirenden Erdoberfläche **14**, 128.
Stefan, J., Abweichungen der Ampère'schen Theorie des Magnetismus von der Theorie der electromagnetischen Kräfte **12**, 620.
Strecker, K., Specifische Wärme des Chlor-, des Brom- und des Jodgases **13**, 20.
Streintz, F., Zersetzung des Wassers an Platinelectroden durch Entladung von Leydener Flaschen **13**, 644.
Strouhal, V., und C. Barus, thermoelectrische Stellung des Eisens und Stahls bei Magnetisirung **14**, 54.

T.

v. Than, C., Thermochemische Untersuchungen **13**, 84. — Calorimetrische Messungen **14**, 393.
Tumlirz, O., Beugungserscheinungen vor dem Rande eines Schirmes **12**, 159.

U.

Umow, N., Electrodynamische Inductionsgesetze **13**, 185.
v. Urbanitzky, A., s. Reitlinger.

V.

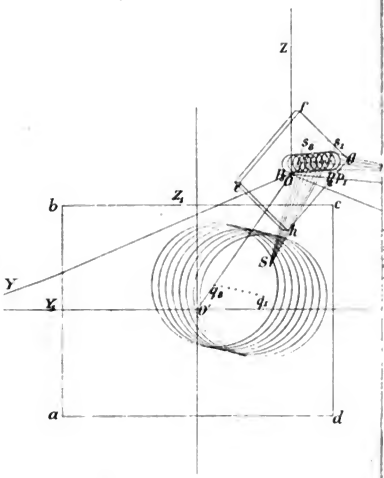
Vierordt, K., Photometrie der Fraunhofer'schen Linien **13**, 338.
Vogel, A. W., s. Paalzow.
Volkmann, P., Spec. Gewicht des destillirten Quecksilbers **13**, 209. — Ausdehnung des Wassers durch die Wärme **14**, 260.

W.

Wächter, F., s. Reitlinger.
Wangerin, A., s. Sohncke.
Warburg, E., Magnetische Untersuchungen **13**, 141.
Wiedemann, E., Beiträge zur Geschichte der Naturwissenschaften bei den Arabern. VI. **14**, 368.
Winkelmann, A., Wärmeleitungsfähigkeit der Gase **14**, 534. s. auch Nies.
v. Wroblewski, S., Anwendung der Photometrie auf das Studium der Diffusionserscheinungen **13**, 606.
Wüllner, A., Erhitzung des Eises **13**, 105. — Spectra des Wasserstoffs und Acetylens **14**, 355. — Spectra der Kohlenstoffverbindungen **14**, 363.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google



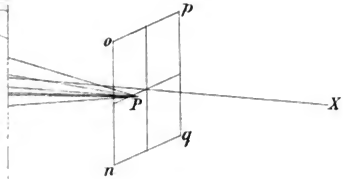


Fig. 11.

Fig. 2.

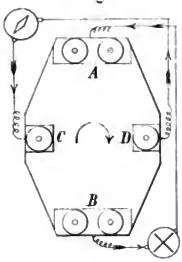
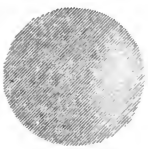


Fig. 5.

Fig. 13.

Fig. 6.

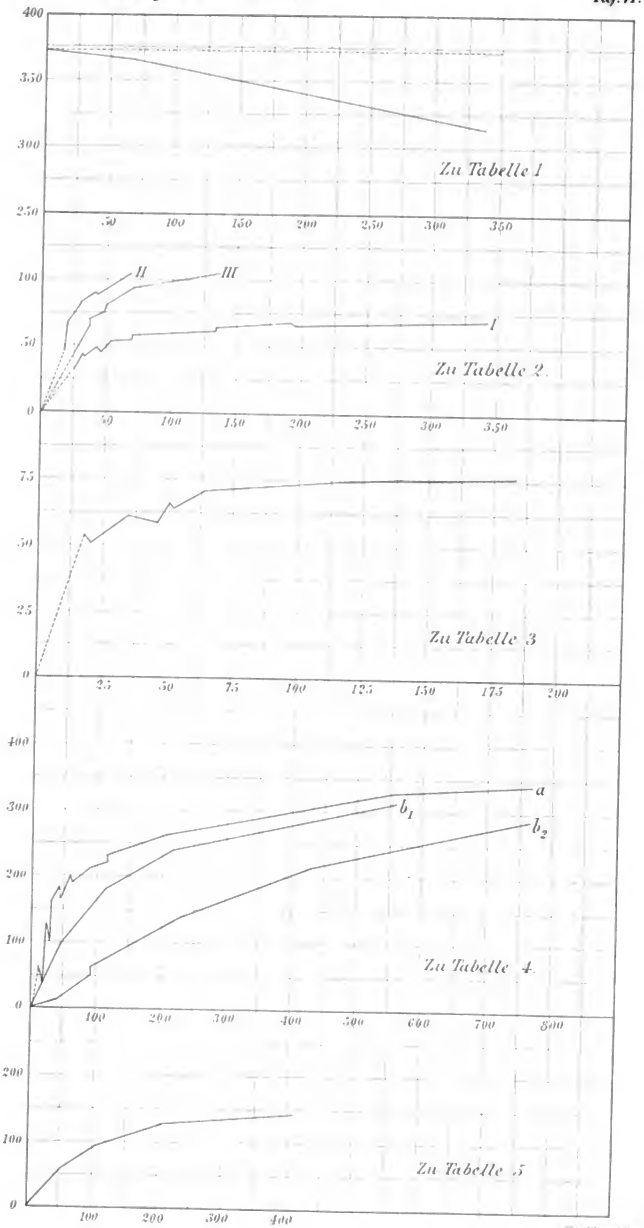


Feuss

Lith. Anst. v. C. Kirst, Leipzig.

Digitized by Google

Digitized by Google

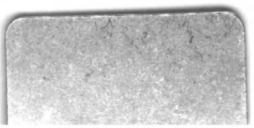


Digitized by Google

THE ASTOR LIBRARY NY.

Digitized by Google

Digitized by Google



Digitized by Google